



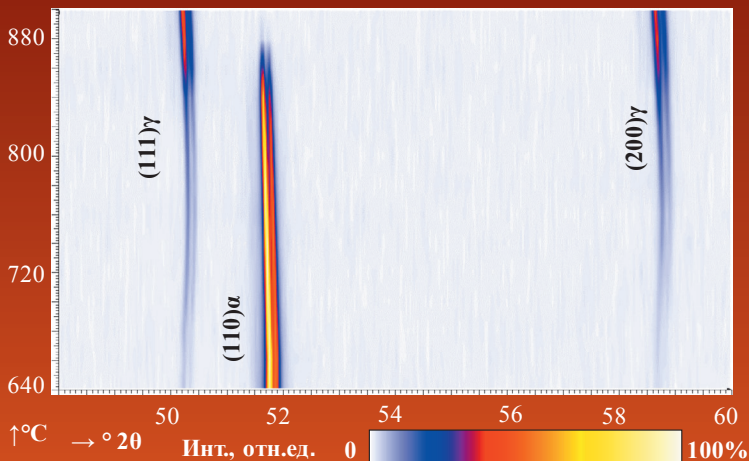
Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина

Институт новых материалов
и технологий

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СТАЛЯХ

Учебное пособие



Министерство образования и науки Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

О. В. Селиванова, О. Н. Полухина,
В. А. Хотинков, В. М. Фарбер

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СТАЛЯХ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета
для студентов вуза, обучающихся
по направлениям подготовки
22.03.02, 22.04.02 «Металлургия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2017

УДК 669.14-15:669.017.3(075.8)
ББК 34.222я73
С56

Авторы:

О. В. Селиванова, О. Н. Полухина, В. А. Хотинлов, В. М. Фарбер

Рецензенты:

заместитель директора по научной работе проф., д-р техн. наук В. П. Швейкин (Институт машиноведения УрО РАН);
доц., канд. техн. наук Е. П. Воробьева (профессор кафедры пожарной безопасности в строительстве ФГБОУ ВО «Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России»)

Научный редактор — проф., д-р техн. наук А. А. Попов

С56 **Современные методы исследования полиморфных превращений в ста-**
лях : учебное пособие / О. В. Селиванова [и др.]. — Екатеринбург :
Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 60 с.

ISBN 978-5-7996-2173-5

Подробно рассмотрены вопросы dilatометрических и калориметрических исследований кинетики фазовых переходов, структурные механизмы превращений и их влияние на механические свойства, обусловленные формированием конечного структурного состояния. Изучено влияние скорости нагрева на кинетику превращений в сталях.

Учебное пособие окажет существенную помощь студентам при освоении дисциплин, предусмотренных учебным планом, в научно-исследовательской деятельности, а также при выполнении выпускных работ, являющихся заключительной стадией обучения.

Библиогр.: 18 назв. Рис. 39. Табл. 1.

УДК 669.14-15:669.017.3(075.8)
ББК 34.222я73

Учебное издание

Селиванова Ольга Владимировна, **Полухина** Ольга Николаевна,
Хотинлов Владислав Альфредович, **Фарбер** Владимир Михайлович

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СТАЛЯХ

Подписано в печать 25.10.2017. Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 3,5.
Уч.-изд. л. 2,74. Тираж 50 экз. Заказ 177

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5. Тел.: +7 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4. Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06. <http://print.urfu.ru>

ISBN 978-5-7996-2173-5

© Уральский федеральный
университет, 2017

ВВЕДЕНИЕ

В материаловедении широко используются прямые методы наблюдения структуры с помощью оптических, растровых и электронных микроскопов. Однако исследование кинетики фазовых и структурных превращений осуществляется также косвенными методами, в которых оценивается изменение физических характеристик материалов.

Термическая обработка материалов может сопровождаться физико-химическими процессами, протекающими с изменением веса, типа кристаллической решетки, механических свойств, энтальпии, магнитной восприимчивости, оптических, акустических свойств и т. д. Изменение этих свойств отслеживают как функцию температуры, которая может варьироваться от абсолютного нуля до очень высоких значений. Такие методы, как дифференциальный термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, термомеханический анализ, динамический термический анализ, диэлектрический анализ и т. д., применяют для исследования превращений, протекающих в материалах при нагреве или охлаждении.

Термический анализ в сочетании с другими методами, такими как химический анализ, рентгеновская дифракция, растровая электронная микроскопия позволяет разрабатывать материалы, обладающие определенными физическими, химическими и механическими свойствами, а также контролировать качество проведения термической обработки без разрушения поверхности изделия.

Рассмотрим методы измерений тепловых характеристик металлов и сплавов, применяемые в металлофизических исследованиях, влияние условий нагрева (охлаждения) на кинетику фазовых превращений.

1. Термический анализ

Термический анализ используют для определения термодинамических свойств металлов и сплавов, изучение которых необходимо для понимания поведения материала при нагреве или охлаждении с различными скоростями. Под термическим анализом понимают ряд методов, в которых регистрируется изменение какого-либо физического свойства материала в процессе нагрева или охлаждения.

1.1. Простой термический анализ

При использовании простого термического анализа регистрируется температура образца во время его равномерного нагрева или охлаждения [1]. При изучении превращения в твердом состоянии применяются образцы, у которых отношение высоты к диаметру находится в пределах от 1 до 2. Масса образца составляет от нескольких граммов до нескольких десятков граммов, иногда до 150...200 г. По оси образца просверливают канал до половины высоты, в который вводят спай термопары, соединенной с записывающим устройством. В результате этого записывается термограмма в координатах «Температура образца–время».

Типичная термограмма изотермического превращения при медленном нагреве, протекающего с поглощением теплоты, приведена на рис. 1. На кривой нагрева образца обнаруживаются следующие участки:

- $0 \dots \tau_1$ — нагрев образца протекает с постоянной скоростью, вся теплота, передаваемая от печи к образцу, расходуется на его нагрев;
- в момент τ_1 начинается превращение в поверхностном слое образца, часть подводимой теплоты затрачивается на превращение, скорость нагрева уменьшается до момента τ_2 , когда температура термопары, находящейся на оси образца, отстаёт от температуры его поверхности;
- начиная с момента τ_2 превращение охватывает все большую часть объема, вся подводимая теплота расходуется на превращение, температура образца остается постоянной;
- разность температур между печью и образцом $\Delta t = t_n - t_o$ возрастает во время превращения вплоть до момента его завершения τ_3 , поэтому после завершения превращения наблюдается период ускоренного нагрева образца $\tau_3 \dots \tau_4$. По мере уменьшения разности температур $t_n - t_o$ скорость нагрева уменьшается, поэтому моменту τ_3 соответствует перегиб кривой $t_o(\tau)$;

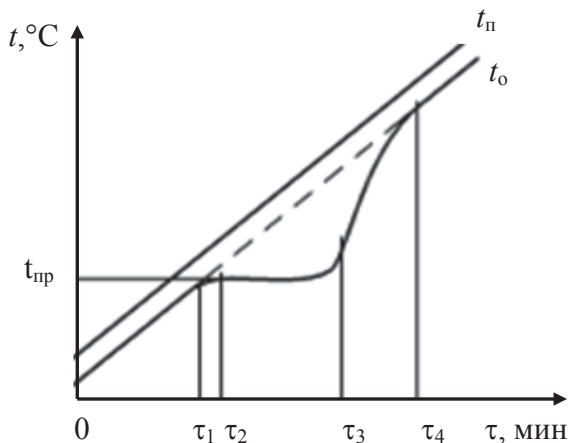


Рис. 1. Термограмма изотермического превращения при нагреве:

$t_n, t_o, t_{пр}$ — температуры печи, образца и превращения соответственно

- с момента τ_4 устанавливается постоянство разности температур между печью и образцом и дальнейший нагрев происходит с постоянной скоростью. Количество исходной фазы (или фаз) непрерывно уменьшается по мере развития превращения — уменьшается и количество поглощенной теплоты, что приводит к началу повышения температуры образца до окончания превращения и к «скруглению» конца площадки.

Горизонтальный участок на термограмме наблюдается тогда, когда вся теплота, полученная при нагреве, полностью расходуется на превращение, а его объемная скорость постоянна. При ускорении нагрева может произойти увеличение скорости превращения, но лишь до некоторого предела, который зависит от его кинетики. В случае быстрого нагрева горизонтальный участок на термограмме становится наклонным. Однако для моновариантного процесса, при котором число степеней свободы $c = 1$, при медленном нагреве участок будет наклонным (рис. 2).

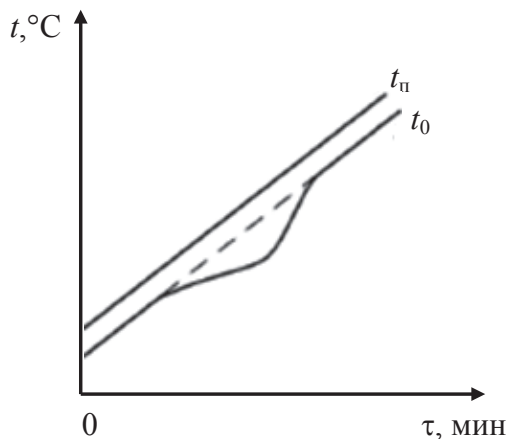


Рис. 2. Термограмма моновариантного эндотермического процесса

На вид термограммы экзотермического процесса оказывает заметное влияние скорость выделения теплоты (рис. 3). Такая же особенность характерна и для кривых охлаждения образцов (рис. 4).

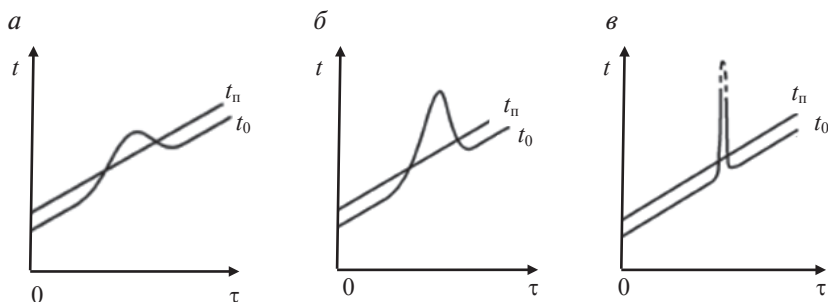


Рис. 3. Термограммы экзотермических процессов при нагреве:

a — медленный процесс («экзотермическая волна»); *б* — быстрое превращение;
в — автокаталитический процесс, подобный взрыву

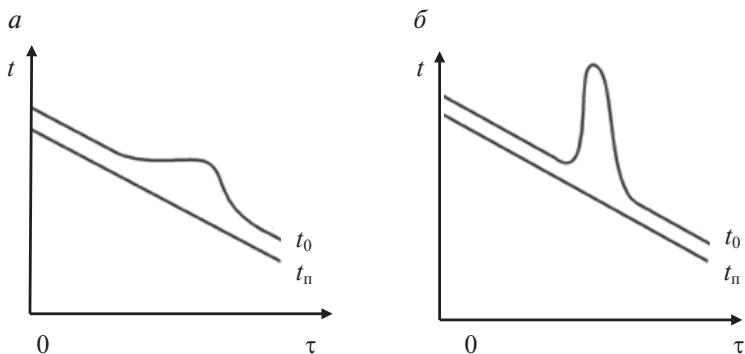


Рис. 4. Термограммы экзотермических превращений при охлаждении:

a — изотермическое превращение; *б* — быстропротекающий процесс

Простой термический анализ обладает невысокой чувствительностью. Если удельный тепловой эффект на единицу массы незначителен или при малом количестве превращающейся

фазы перегибы на термических кривых, отвечающие превращению, становятся еле заметными, то такие превращения могут быть не обнаружены.

Гораздо большей чувствительностью по сравнению с простым термическим анализом обладает дифференциальный термический анализ (ДТА).

1.2. Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ (ДТА) основан на регистрации разности температур исследуемого образца и эталона, не имеющего фазовых превращений, при их одновременном нагреве или охлаждении. При изменении температуры в исследуемом образце могут протекать такие процессы, как перестройка кристаллической решетки, выделение и растворение частиц вторых фаз и т. д. Если превращения в образце протекают с эндо- или экзоэффектом, то наблюдается разница в температурах образца и эталона. Конструкция прибора позволяет обнаруживать даже незначительные изменения температуры образца. Повышенная чувствительность дифференциального метода позволяет исследовать образцы малого веса (до нескольких миллиграммов). Наиболее важным преимуществом ДТА являются простота и возможность создания различных условий эксперимента (высокое давление, вакуум, скорость нагрева, охлаждения и т. д.).

1.2.1. Дифференциальные термограммы

При проведении дифференциального термического анализа записывают температуру образца и разность температур между образцом и эталоном, не имеющим фазовых превращений.

До начала превращения образец и эталон равномерно нагреваются и при правильно выбранном эталоне разность температур между ними $\Delta t = t_o - t_z$ близка к нулю (рис. 5).

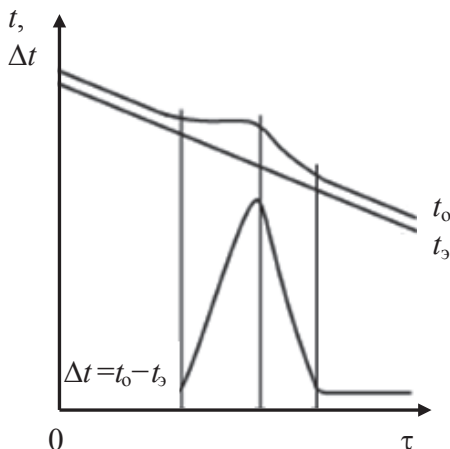


Рис. 5. Дифференциальная термограмма изотермического превращения, протекающего при охлаждении с выделением теплоты

Для обеспечения равномерного нагрева образец и эталон помещают в массивный металлический блок, обычно представляющий собой цилиндр с симметрично расположенными углублениями для образца и эталона. Блок закрывается крышкой с отверстиями для термпар. Материал блока не должен претерпевать фазовых превращений. Во время превращения скорость нагрева или охлаждения образца изменяется (например, в случае изотермического процесса температура образца остается постоянной), а эталон продолжает нагреваться или охлаждаться, как показано на рис. 5. Поэтому разность температур образца и эталона возрастает и достигает максимума к моменту конца превращения. В дальнейшем Δt быстро уменьшается до значения, близкого к нулю. Таким образом, на дифференциальной кривой появляется экстремум, соответствующий концу превращения.

Знак разности температур $t_o - t_z$ может изменяться в ходе превращения, но высота экстремума дифференциальной кривой остается неизменной. Происходит лишь смещение дифференциальной кривой относительно нуля термоЭДС (термоэлектродвижущая сила). Схематически это показано на рис. 6, на котором характерные участки термограммы условно показаны в виде сопрягающихся отрезков прямых.

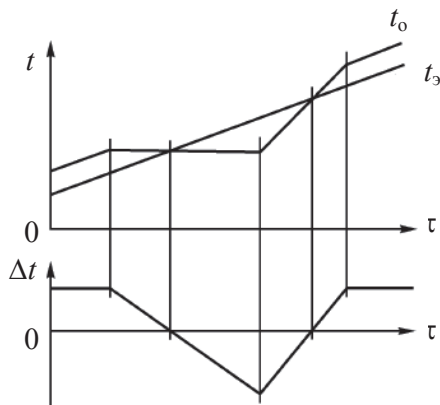


Рис. 6. Схема изменения знака термоЭДС в ходе превращения

До сих пор считалось, что тепловые свойства образца не изменяются в результате превращения. В действительности происходит то или иное изменение свойств, что отражается на термограмме. Если, например, обобщенный коэффициент теплопередачи возрастает вследствие превращения, то термограмма принимает вид, показанный на рис. 7.

Рассмотрим пример обработки термограммы. Точка 1 — температура центра образца в момент начала превращения на поверхности. Точка 2, соответствующая началу горизонтальной площадки, — температура начала превращения в центре образца. Момент конца превращения и соответствующая ему температура центра образца определяются точкой 3, лежащей

на перпендикуляре к оси времени, опущенном из экстремальной точки кривой Δt (τ).

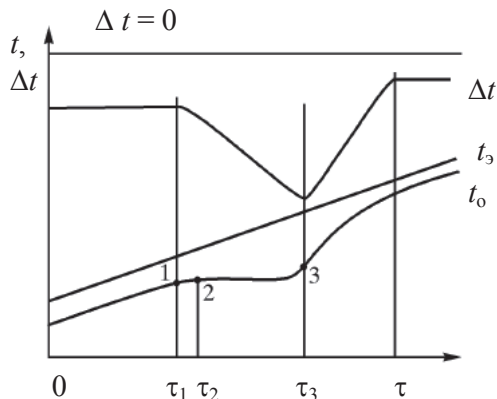


Рис. 7. Дифференциальная термограмма изотермического превращения при нагреве, сопровождающегося повышением обобщенного коэффициента теплопередачи

1.2.2. Факторы, влияющие на характер термограмм

Метод дифференциального термического анализа является динамическим, следовательно, на вид кривых могут оказывать влияние некоторые факторы. Рассмотрим основные факторы, не связанные с инструментальными факторами.

Масса образца. С увеличением массы образца возрастает длина площадки на кривой $t_0(\tau)$, но происходит округление ее краев. Если масса образца достаточно большая, то тепловые эффекты близкие по температуре на дифференциальной кривой могут накладываться друг на друга. Поэтому масса металлических образцов не должна превышать 150...200 г.

Теплопроводность образца. Повышение теплопроводности образца приводит к уменьшению пиков на дифференциальной

кривой. Эталон подбирают таким образом, чтобы он не претерпевал фазовых превращений, а его теплоемкость и теплопроводность были сопоставимы с таковыми образца. В противоположном случае термоЭДС дифференциальной термопары и в отсутствие превращения отклоняется от нулевой линии. Размеры образца и эталона следует выбирать так, чтобы $C_s m_s = C_o m_o$ (где C — удельная теплоемкость; m — масса). В случае медленного нагрева эталон можно вообще не использовать, а второй спай дифференциальной термопары помещать непосредственно в блок.

Скорость изменения температуры. Выбор скорости нагрева и охлаждения зависит от скорости превращения. Если скорость превращения низкая, то скорость нагрева и охлаждения тоже должны быть невысокими. Как правило, скорость нагрева варьируется в пределах от 1 до 100 °/мин. Если в исследовании применяется скоростной нагрев, то массы эталона и образца нужно уменьшать. Увеличение скоростей нагрева приводит к повышению чувствительности метода, в результате чего высота пика на дифференциальной кривой возрастает. При этом величина площади, ограниченной пиком, практически не зависит от скорости нагрева в широком диапазоне. Установлено, что увеличение скорости нагрева всегда смещает температуру превращения в область более высоких значений. При умеренно быстром нагреве изменение температуры превращения обычно невелико. Скорость охлаждения значительно влияет на температуру превращений при охлаждении, так как при охлаждении со скоростями выше или равными некоторым критическим значениям возможно изменение типа и механизма превращения. Например, в стали эвтектоидного состава (рис. 8) при очень медленном охлаждении образца из аустенитной области (со скоростью V_1) превращение аустенита в перлит протекает практически при постоянной температуре (точки начала и конца превращения — 1 и 2 соответственно — почти совпадают), близкой к равновесному значению точки A_1 . При уско-

ренном охлаждении со скоростью V_2 превращение протекает между точками 3 и 4, то есть при некотором переохлаждении относительно равновесной температуры A_1 . В случае еще более быстрого охлаждения со скоростью V_3 , лежащей между нижней ($V_{\text{нкз}}$) и верхней критической скоростями заковки ($V_{\text{вкз}}$), перлитное превращение, начавшись в точке 5, до конца не доходит и прекращается в точке 6.

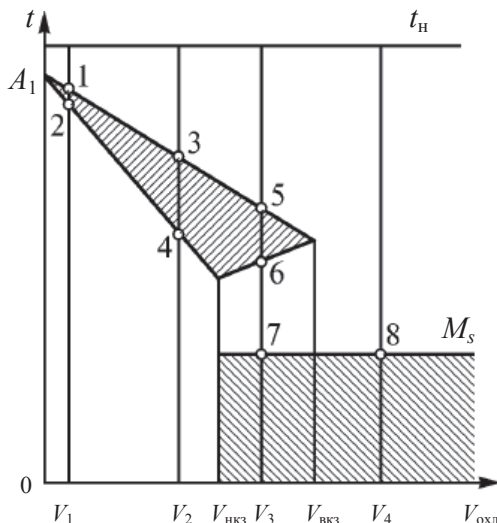


Рис. 8. Схема превращения переохлажденного аустенита стали эвтектоидного состава при охлаждении с различными скоростями

Оставшаяся часть аустенита превращается в мартенсит, начиная с точки 7 (мартенситная точка). Следовательно, на дифференциальной кривой будет два пика. Охлаждение с высокой скоростью V_4 подавляет развитие диффузионного превращения, и, начиная с температуры M_s (температура начала мартенситного превращения), переохлажденный аустенит распадается с образованием мартенсита — происходит закалка стали.

1.2.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия

В методе дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) теплоту определяют через тепловой поток — производную теплоты по времени (отсюда в названии термин «дифференциальный»). Измерения проводятся как при постоянной температуре, так и в условиях изменения температуры.

Измерительная камера ДСК состоит из двух ячеек (рис. 9): в одной (S) находится исследуемый образец, в другой, называемой ячейкой сравнения (R), помещается эталон. Измерительная камера конструируется максимально симметрично. В отличие от метода дифференциального термического анализа, в котором термопара находится непосредственно в контакте с дном тигля (контейнера с образцом или эталоном) и температура измеряется в одной точке, в методе ДСК между тиглем и термопарой находится теплопроводящая колонка, которая позволяет измерять усредненную температуру всей площади тигля. Экспериментально регистрируется временная зависимость разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения [2].

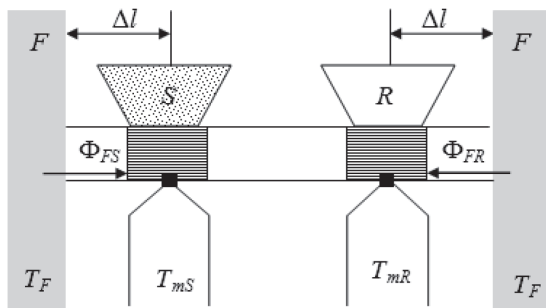


Рис. 9. Схема измерений методом ДСК:

F — печь (нагреватель); S — образец; R — эталон; T_F , T_{mS} , T_{mR} — температура печи и спаев дифференциальной термопары образца и эталона соответственно; Φ_{FS} , Φ_{FR} — тепловые потоки [2]

Теплота в методе ДСК определяется через тепловой поток, производную теплоты по времени (отсюда термин «дифференциальный»).

Тепловой поток измеряется как разница температур в двух точках измерительной системы в один момент времени. Измерения можно проводить как в изотермических условиях, так и в динамическом режиме при программируемом изменении температуры печи (калориметры такого типа называют «сканирующими»).

При протекании в исследуемом образце экзо- или эндотермических фазовых превращений, связанных с поглощением или выделением тепла (плавление, структурный фазовый переход, испарение и др.), на кривых ДСК проявляются характерные пики и аномалии, исследование которых дает информацию о процессах, протекающих в образце (рис. 10).

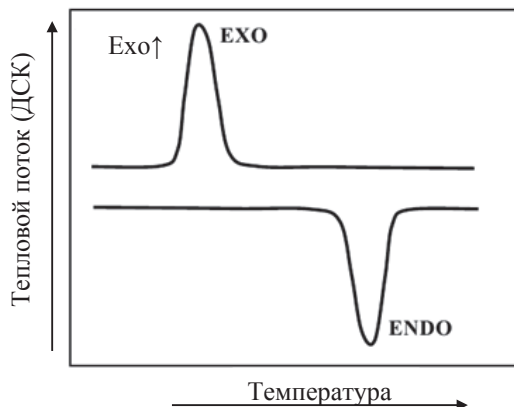


Рис. 10. Эндотермический и экзотермический пики на кривой ДСК [3]

Любые перегибы (точки экстремума) на кривой ДСК могут быть описаны следующими параметрами (рис. 11):

- 1) температурами начала пика, которая характеризует начало процесса, и окончания пика (T_1 и T_2 на рис. 11 опреде-

- ляются как точки пересечения касательных основной (базовой) линии ДСК и плеч пика;
- 2) температурой максимума (минимума) пика, которая характеризует окончание процесса;
 - 3) площадью пика, которая определяет энтальпию (удельную теплоту) процесса ($J = Q/M$, где Q — количество поглощенного (выделенного) тепла, M — масса исследуемого вещества). При использовании калибровки по чувствительности выполняется соотношение

$$Q = \int_{T_2}^{T_1} \Phi_R = \int_{T_2}^{T_1} DSK;$$

- 4) воспроизводимостью пика при охлаждении и последующем нагреве [3].

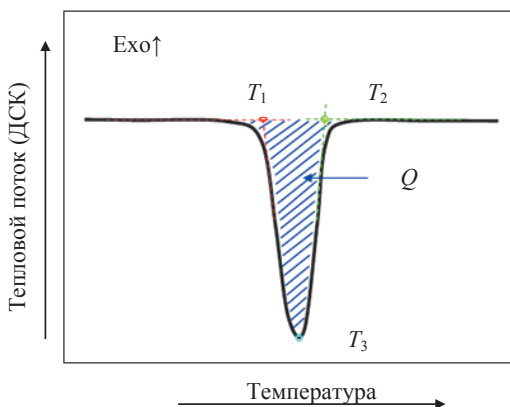


Рис. 11. Обработка аномалии ДСК [2]:

T_1 — температура начала пика; T_2 — температура окончания пика;
 T_3 — температура максимума; Q — теплота превращения

Наличие воспроизводимости свидетельствует об обратимости фазового перехода. Если термическая аномалия не воспроизводится при повторном нагреве образца, то это свидетельствует о необратимости фазового перехода.

Наличие пика на кривой ДСК всегда свидетельствует о прохождении фазового превращения, однако природу этого превращения невозможно определить, основываясь исключительно на данных калориметрии. Интерпретация данных ДСК в общем случае может представлять собой достаточно сложную задачу (особенно в случае присутствия на кривой нескольких термических аномалий), для решения которой требуется привлечение дополнительных методов исследований (дифракционных, оптических, диэлектрических и пр.). Однако в отдельных случаях, таких как плавление вещества или испарение некоторой его части, достаточно простого визуального осмотра образца после измерения [3].

С помощью ДСК определяют температуру и теплоту плавления металлов, температурные интервалы магнитных и структурных превращений сплавов (рис. 12), температуры образования интерметаллических фаз [3].

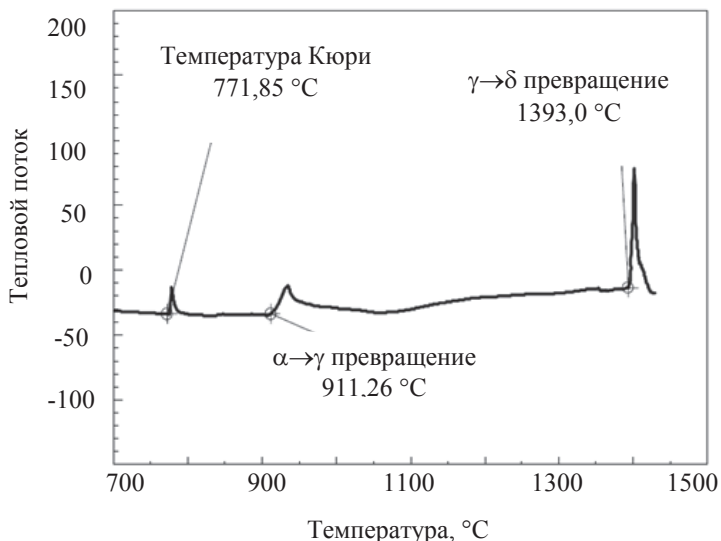


Рис. 12. Аллотропические превращения в чистом железе [3]

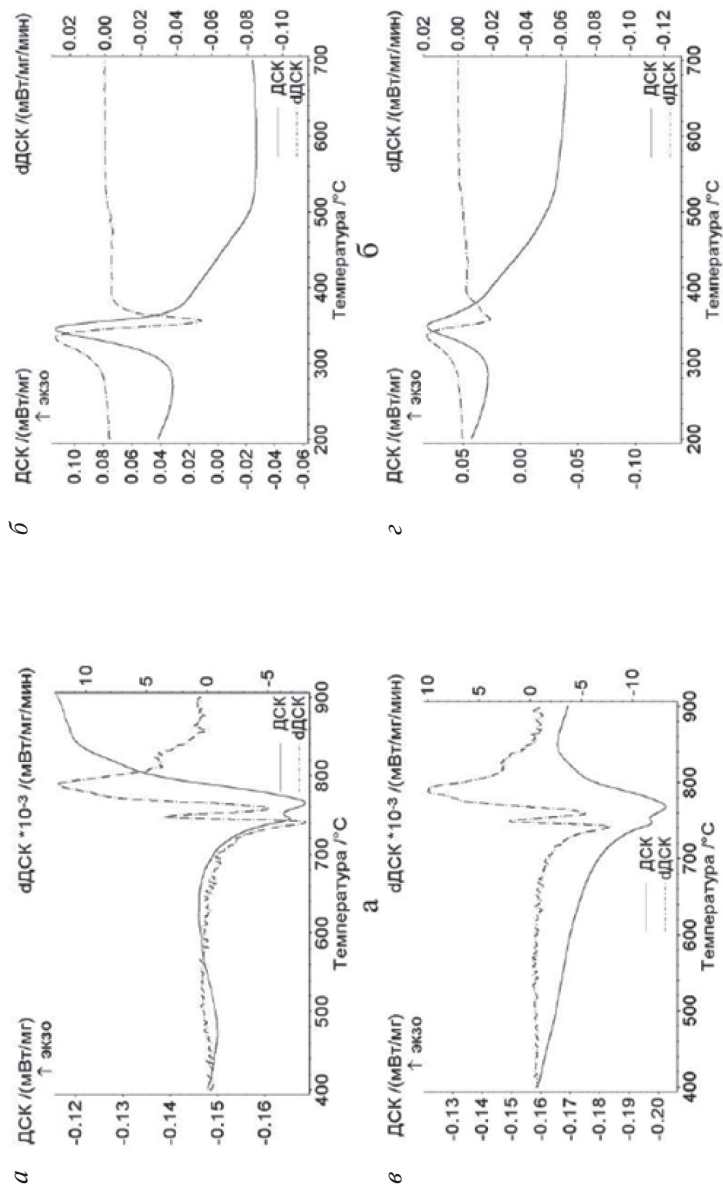


Рис. 13. ДСК-кривые нагрева и охлаждения стали 15X2Г2МНФБА: нагрев (а) и охлаждение (б) при 1000 °С, нагрев (в) и охлаждение (г) при 1100 °С

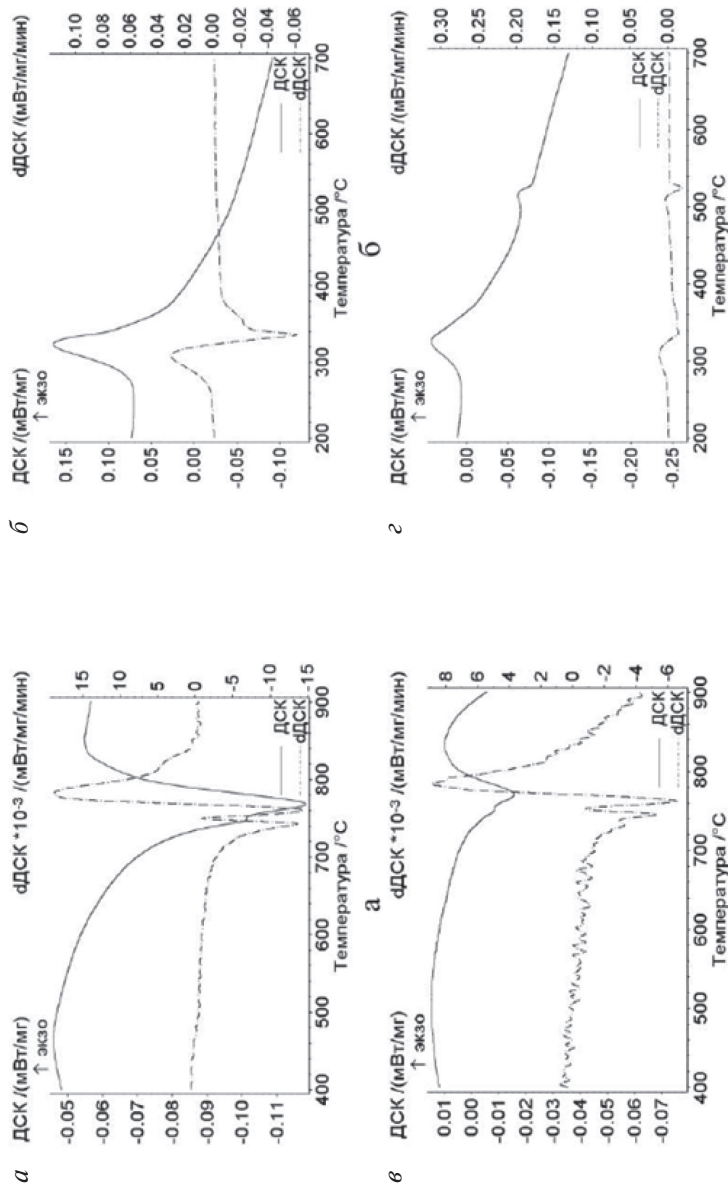


Рис. 14. ДСК-кривые нагрева и охлаждения стали 19X2Г2МНФБА:
нагрев (а) и охлаждение (б) при 1000 °C; нагрев (в) и охлаждение (г) при 1100 °C

Дифференциальный термический метод также может быть использован в сочетании с несколькими методами для выявления неизвестных фаз или сам по себе, чтобы подтвердить, что это ожидаемая фаза. Метод ДСК применяют для изучения превращений в сплавах с эффектом памяти формы [4].

ДСК анализ позволяет получить точную и полную информацию об образовании аустенита при нагреве сталей. В результате исследований в [5] установлено двустадийное образование аустенита при нагреве (рис. 13, *а, в* и рис. 14, *а, в*), о чем свидетельствуют немонотонные участки кривой ДСК и ее первой производной.

При охлаждении начиная с температуры аустенитизации 1100 °С у стали 19Х2Г2МНФБА существует два пика на кривой ДСК и на ее первой производной (рис. 14, *г*) у стали 15Х2Г2МНФБА — локальный экстремум и перегиб кривой. Исходя из данных ДСК, можно предполагать выделение при охлаждении α -фазы двух морфологических типов.

2. Дилатометрический анализ

Дилатометрией называют методы исследований теплового расширения веществ и изменений их объема при фазовых превращениях. Приборы, предназначенные для этой цели, называют дилатометрами [6].

При нагревании происходит изменение объема твердых тел, величина которого характеризуется объемным коэффициентом теплового расширения β :

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (1)$$

где V — объем; T — температура. Индекс P означает постоянство давления. Соотношение Грюнайзена связывает коэффициент теплового расширения с другими величинами:

$$\beta = \gamma \frac{C_V}{V_M} \chi_T,$$

где γ — параметр Грюнайзена; C_V — теплоемкость при постоянном объеме; χ_T — коэффициент изотермической сжимаемости. Параметр Грюнайзена может быть представлен как

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \theta}{\partial \ln V},$$

где θ — температура Дебая.

Выражение (1) позволяет оценить температурную зависимость β . По Грюнайзену γ не зависит от температуры. Так как χ_T и V_M с увеличением температуры изменяются слабо, то ко-

коэффициент теплового расширения зависит от $C_V(T)$. Следовательно, коэффициент теплового расширения должен стремиться к нулю при $T \rightarrow 0$ К. При повышенных температурах рост β замедляется, но вновь усиливается при $T > 2\theta$.

Определение объемного коэффициента расширения при повышенных и высоких температурах затруднено или невозможно. Поэтому на практике определяют линейный коэффициент расширения α , который составляет одну треть объемного.

Существует группа веществ, имеющих отрицательные значения α , то есть сжимающихся при нагревании. Например, у германия, кремния и α -урана этот эффект наблюдается в узком интервале температур, примыкающем к 0 К. Тепловое расширение α -урана резко анизотропно. Ромбическая решетка его сжимается вдоль оси b и расширяется по осям a и c в широком интервале высоких температур. Природа этого эффекта сложна и здесь не рассматривается.

Коэффициент теплового расширения связан со многими другими физическими характеристиками.

О связи β и C_V уже упоминалось. Эту связь используют для вычисления C_V по известным значениям C_P :

$$C_P - C_V = \frac{\beta^2}{\chi_T} VT. \quad (2)$$

Из соотношения (2) очевидно, что $C_P - C_V$ не зависит от знака β . Для веществ, коэффициент расширения которых меняет знак, наблюдается минимум ($C_P - C_V$) при температуре изменения знака β .

Резко выражена зависимость коэффициента расширения от температуры плавления вещества, характеризуемая различными эмпирическими соотношениями. В частности,

$$\bar{\alpha} T_{\text{пл}}^n = A. \quad (3)$$

Здесь $\bar{\alpha}$ — средний линейный коэффициент теплового расширения, постоянные n и A различны по оценкам разных исследователей.

дователей. Наиболее достоверными считаются значения $n = 1,17$, $A = 7,24 \cdot 10^{-2}$. Из выражения (3) следует, что чем ниже температура плавления металла, тем больше коэффициент его теплового расширения. Относительное изменение объема при нагреве от 0 К до температуры плавления $T_{пл}$. Для многих металлов величина практически постоянная, равная 0,06...0,07.

Магнитные явления в металлах и сплавах могут вносить заметный вклад в их тепловое расширение. Наиболее заметные изменения коэффициента расширения наблюдаются вблизи точек Кюри и Нееля, когда происходит разрушение упорядоченной ориентации спинов электронов внутренних недостроенных оболочек. При этих температурах происходит переход соответственно от ферромагнетизма к парамагнетизму или от антиферромагнетизма к парамагнетизму.

При нагреве хрома, марганца и железа, имеющих положительную производную dA/da (рис. 15), происходит уменьшение коэффициента расширения (у хрома почти до нуля), а у никеля, обладающего отрицательной производной dA/da , коэффициент расширения возрастает.

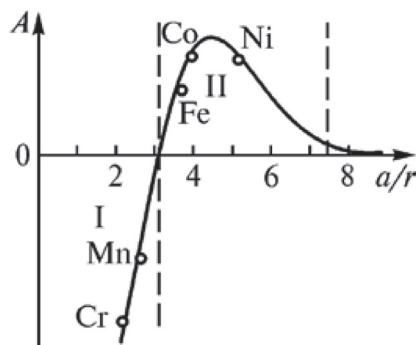


Рис. 15. Влияние отношения межатомного расстояния a к радиусу внутренней недостроенной оболочки r на величину обменного интеграла A

(области: I — антиферромагнетизма; II — ферромагнетизм)

Наибольшее изменение коэффициента расширения наблюдается у кобальта, для которого значения A (a/r) являются промежуточными между значениями для железа и никеля (рис. 16).

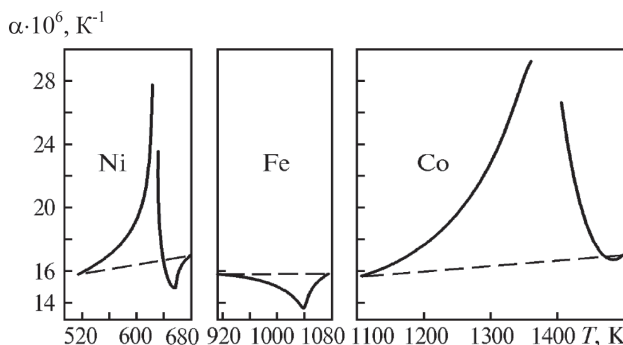


Рис. 16. Температурная зависимость линейного коэффициента теплового расширения никеля, железа и кобальта

Коэффициент теплового расширения связан с упругостью металлов. Для металлов с ГЦК- и ОЦК-решетками выполняется зависимость

$$\beta V = k \chi_T.$$

Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую в координатах $\beta V - \chi_T$.

Коэффициент теплового расширения зависит также от ряда факторов. Рассмотрим некоторые из них.

Влияние пластической деформации на коэффициент расширения описывается соотношением

$$\beta = \beta_0 (1 + A \epsilon),$$

где β_0 — коэффициент расширения недеформированного металла; A — постоянная ($A \approx \chi_T E \gamma / 3$, здесь E — модуль нормальной упругости; γ — параметр Грюнайзена), ϵ — степень деформации. Значения A для ряда металлов находятся в пределах 1,3...2,3. Та-

ким образом, деформация увеличивает коэффициент термического расширения металла.

Дефекты кристаллического строения любого происхождения должны влиять на тепловое расширение веществ. Наиболее изучено влияние вакансий. Дополнительное увеличение объема, обусловленное их появлением,

$$\Delta V = BV_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right),$$

где B — постоянная; V_0 — исходный объем; Q — энергия образования вакансий; k — константа Больцмана. Увеличение плотности дефектов решетки повышает коэффициент теплового расширения.

Влияние примесей может быть различным. Обычно считается, что изменение объема металлов при их нагревании мало чувствительно к примесям. Даже при содержании примесей порядка 1 % коэффициент расширения и его температурная зависимость изменяются слабо, если примеси не вызывают появления новых фаз. Иная картина наблюдается на полупроводниковых материалах. Электрически активные примеси — доноры или акцепторы — увеличивают коэффициент теплового расширения, что связывают с влиянием свободных носителей заряда на теплоемкость решетки и параметр Грюнайзена. Нейтральные примеси не влияют на тепловое расширение полупроводников.

Дилатометрический метод является надежным и простым способом изучения кинетики распада переохлажденного аустенита (рис. 17).

С помощью ДТА определяют критические точки превращений в сталях и строят термокинетические диаграммы распада аустенита при охлаждении с различными скоростями. Достоинство дилатометрического метода заключается в том, что возможно непрерывное наблюдение за процессом превращений в сталях. Однако при использовании данного метода не всегда

удается разделить процессы образования избыточного феррита или карбидов, а также процессы образования ферритокарбидной смеси. Также не удастся разграничить диффузионное, промежуточное и бездиффузионное превращение.

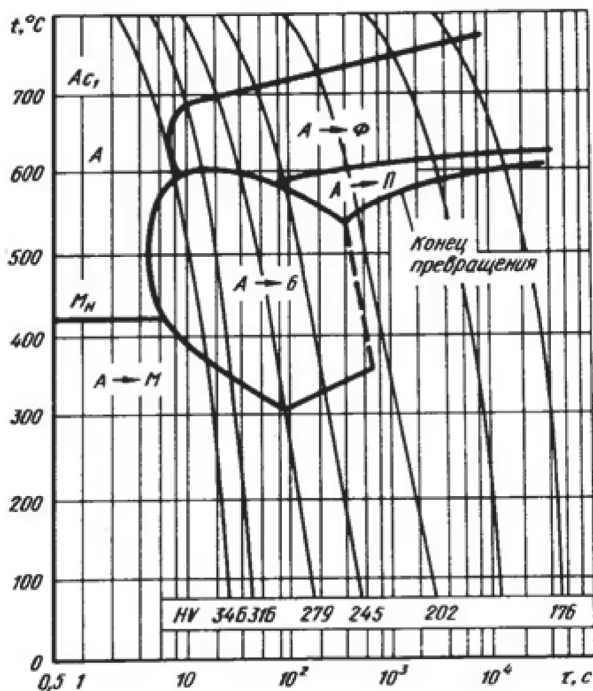


Рис. 17. Термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита стали 16Г2АФ [7]

3. Совмещение дилатометрии с термическим анализом

При записи дифференциальных дилатограмм температуры образца и эталона в некоторые моменты времени могут существенно различаться. Очевидно, что это может привести к неправильному истолкованию результатов опытов. Для предотвращения такого рода ошибок следует одновременно с записью дилатограммы регистрировать температуру образца. Это можно сделать, приварив тонкую термопару к образцу и присоединив ее к самопишущему прибору, например к электронному автоматическому потенциометру. Таким образом, одновременно будут записаны дилатограмма и термограмма одного и того же образца. Пример такого совмещения дилатометрии и термического анализа приведен на рис. 18.

Температуры характерных точек дилатограммы и термограммы различаются в той или иной степени. Температура начала образования аустенита при нагреве составляет соответственно 715 и 720 °С, температура нагрева — 825 и 832 °С. Различие дилатометрической и термографической температур этих точек почти одинаково — 5...7 градусов, что в большинстве случаев допустимо. Несоответствие температур конца образования аустенита составляет уже 20 ° (755 и 735 °С). Расхождение температур начала перлитного превращения при охлаждении равно 22 °С (643 и 665 °С). Приведенный пример показывает, что температура образца в различные моменты времени может быть как выше, так и ниже температуры эталона.

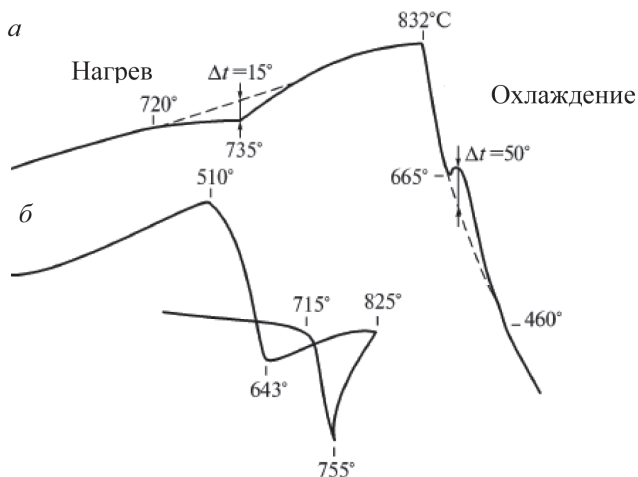


Рис. 18. Одновременно записанные термограмма (а) и дилатограмма (б) заэвтектоидной стали (скорость нагрева перед началом образования аустенита $\sim 20^\circ\text{C}/\text{с}$; скорость охлаждения на воздухе от температуры нагрева до начала перлитного превращения $\sim 385^\circ\text{C}/\text{с}$)

Анализ одновременно записанных дилатограмм и термограмм при различных скоростях нагрева и охлаждения показывает, что расхождение дилатометрических и термографических температур тем больше, чем выше скорость изменения температуры. Более или менее достоверная оценка температуры образца по дилатограмме возможна только при медленном нагреве и охлаждении с печью. В остальных случаях температуру образца следует определять с помощью приваренной к нему термопары.

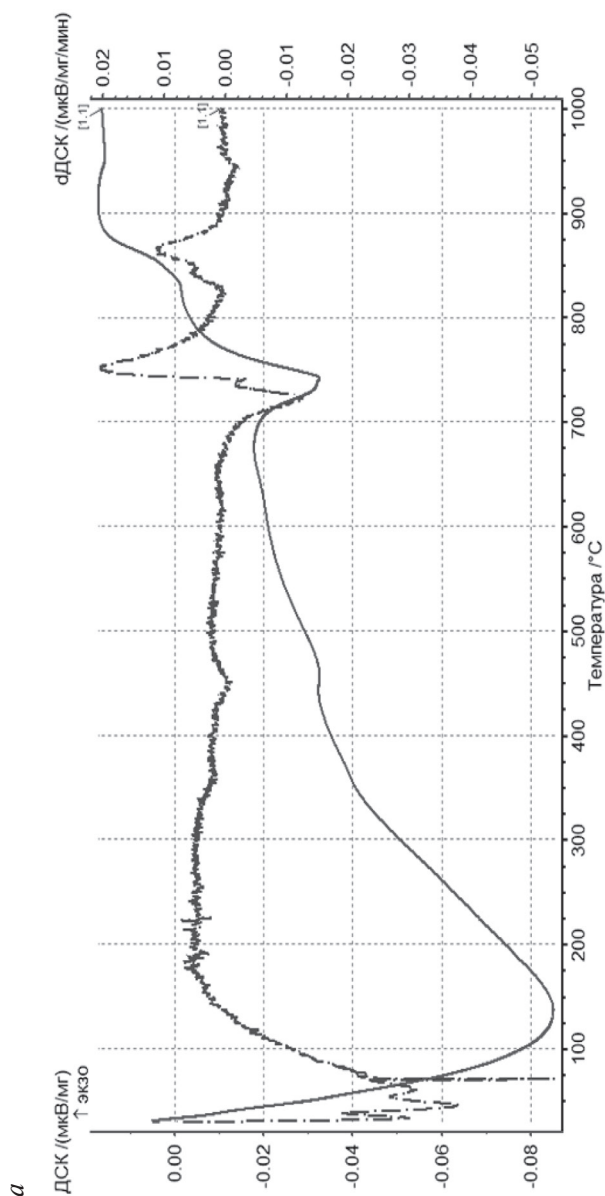
4. Определение критических точек при нагреве сталей

4.1. Термический анализ

Температуру фазовых переходов низкоуглеродистых сталей типа 08Г2МБ определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе «STA 449 C Jupiter». Нагрев и охлаждение образцов диаметром 5 мм и высотой 3 мм производились в атмосфере аргона со скоростью 20 °/мин. Нагрев производился до температуры в 1000 °С с последующим охлаждением в печи до комнатной температуры. Нагрев образцов производится в двух исходных состояниях — после контролируемой прокатки и закалки.

На рис. 19 представлены типичные ДСК-кривые нагрева при $V_{\text{нагр}} = 20$ °С/мин сталей 08Г2МБ и 05Г2МБ в исходно закаленном состоянии.

На кривой ДСК образца стали 08Г2МБ в закаленном состоянии (рис. 19, а) первая точка перегиба наблюдается при температуре примерно 364 °С, что соответствует превращению, которое идет с поглощением тепла. Следующая точка перегиба наблюдается при $T = 452$ °С, что связано с экзотермическим превращением. При $T = 705$ °С начинается образование аустенита в бейнитно-мартенситных областях, которое сопровождается значительным эндотермическим эффектом. Данная температура может рассматриваться как температура начала образования аустенита (A_{C1}).



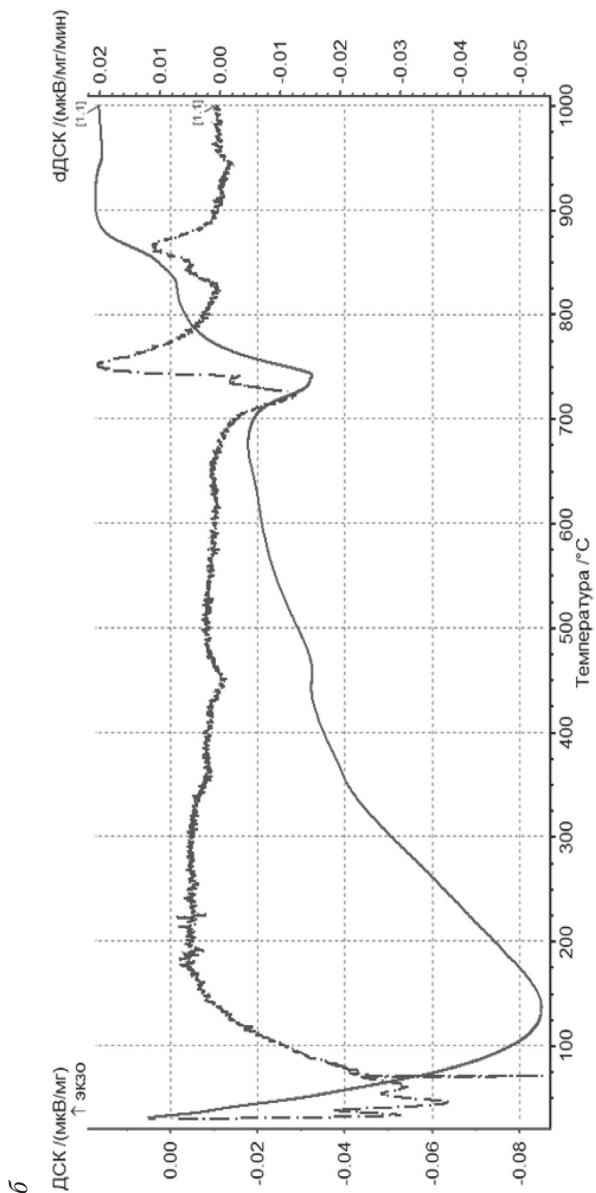


Рис. 19. ДСК-кривые нагрева до температуры 1000 °C ($V_{\text{нагр}} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C/мин}$) стали 08Г2МБ (а) и 05Г2М (б) в исходном закаленном состоянии

Образование аустенита носит стадийный характер. При $T = 772\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается превращение с экзоэффектом. При температуре примерно $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ завершается альфа-гамма-превращение, следовательно, данная температура соответствует температуре A_{C_3} .

На кривой ДСК образца стали 05Г2МБ в закаленном состоянии (рис. 19, б) первая точка перегиба наблюдается при $T = 341\text{ }^{\circ}\text{C}$, что соответствует превращению, которое идет с поглощением тепла. Следующая точка перегиба наблюдается при $T = 422\text{ }^{\circ}\text{C}$, что связано с экзотермическим превращением. При $T = 713\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается образование аустенита в бейнитно-мартенситных областях, которое сопровождается значительным эндотермическим эффектом. Очевидно, данная температура соответствует A_{C_1} . Образование аустенита носит стадийный характер. При $T = 778\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается превращение с экзоэффектом. При $T = 878\text{ }^{\circ}\text{C}$ завершается $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение, следовательно, данная температура соответствует температуре A_{C_3} .

Типичные кривые охлаждения сталей 08Г2МБ и 05Г2МБ от T_n представлены на рис. 20 при $V_{\text{нагр}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ сталей в исходно закаленном состоянии.

На кривой ДСК охлаждения образца стали 08Г2МБ в исходном состоянии (рис. 20) первая точка перегиба соответствует $T = 698\text{ }^{\circ}\text{C}$, при которой начинается выделение феррита из аустенита. Образование феррита носит стадийный характер. При $T = 656\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается превращение с экзоэффектом. При $T = 586\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается образование перлита, которое сопровождается экзотермическим эффектом. Следующая точка перегиба наблюдается при $T = 454\text{ }^{\circ}\text{C}$, что связано с эндотермическим превращением. При $283\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается перегиб на кривой, что соответствует превращению, которое идет с выделением тепла.

На ДСК кривой образца стали 05Г2МБ, полученной при его охлаждении (рис. 20, б), первая точка перегиба соответствует $T = 724\text{ }^{\circ}\text{C}$, при которой начинается выделение феррита из аустенита.

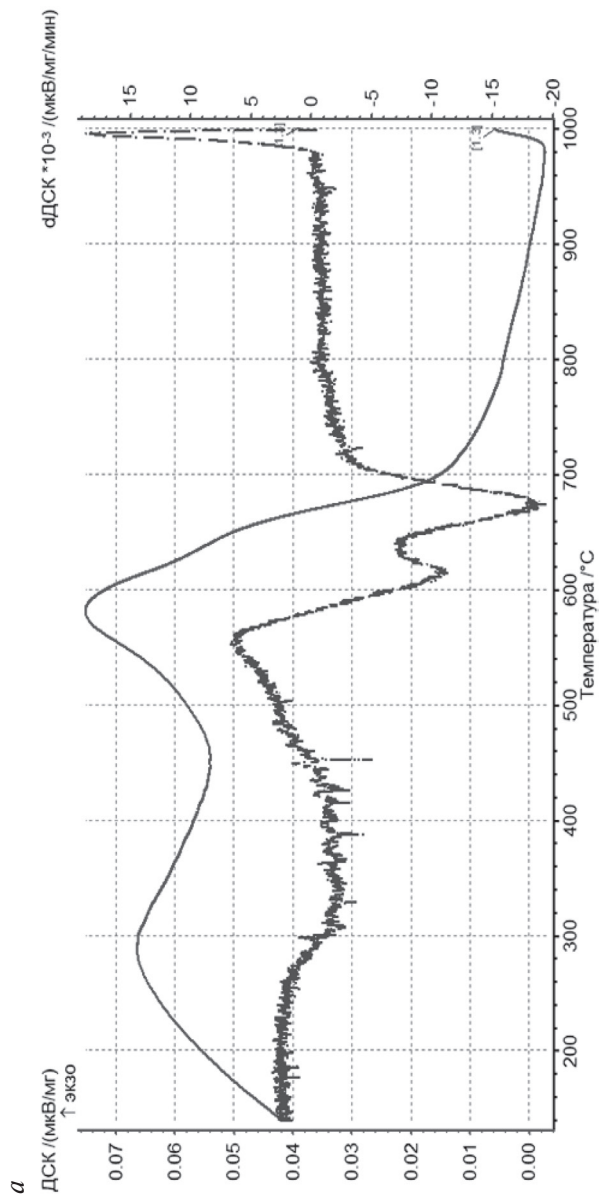


Рис. 20. ДСК-кривые охлаждения начиная с температуры 1000 °С сталей 08Г2МБ (а) и 05Г2МБ (б)
(начало, окончание см. на с. 34)

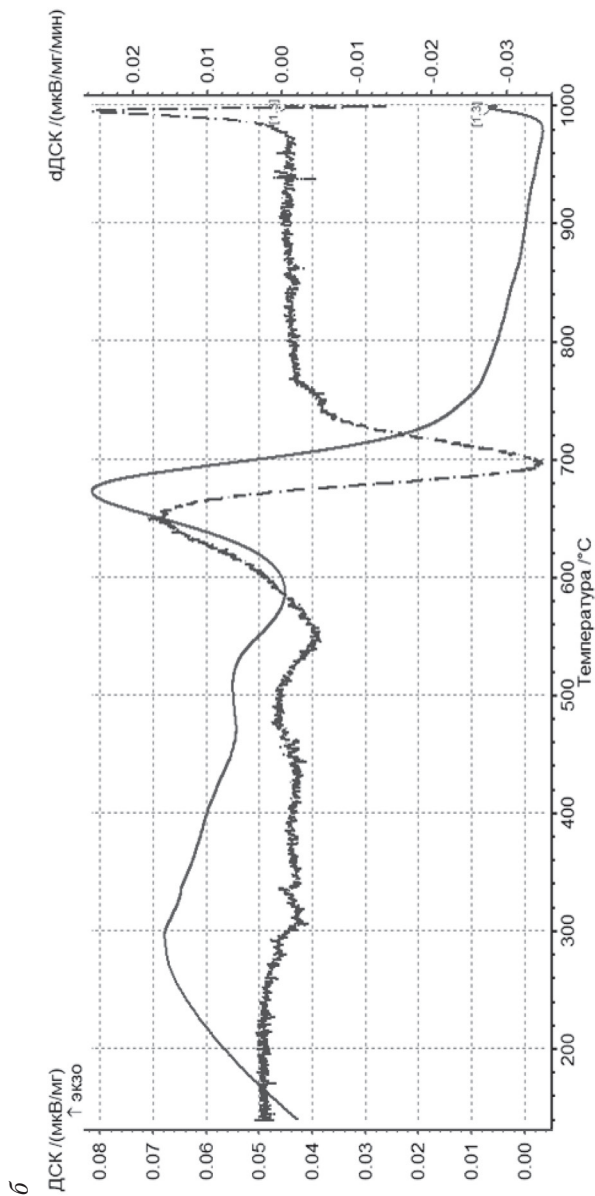


Рис. 20. ДСК-кривые охлаждения начиная с температуры 1000 °С сталей 08Г2МБ (а) и 05Г2МБ (б)
(окончание, начало см. на с. 33)

Образование феррита носит стадийный характер. При $T = 677\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается превращение с экзоэффектом. При $T = 526\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается образование перлита, которое сопровождается экзотермическим эффектом. Следующая точка перегиба наблюдается при $T = 491\text{ }^{\circ}\text{C}$, что связано с эндотермическим превращением. При $295\text{ }^{\circ}\text{C}$ на кривой наблюдается превращение, которое идет с выделением тепла.

4.2. Дилатометрический анализ

Дилатометрические исследования сталей 08Г2МБ и 05Г2МБ проводят на закалочном дилатометре Linseis RITA L78 с горизонтальным расположением образцов, оснащенном индукционным датчиком продольного перемещения Schaevitz HR 100 (MC). Для непосредственного определения реальной температуры исследуемого образца используют термопару K -типа (Ni—NiCr), которую приваривают к боковой поверхности цилиндрических образцов. Нагрев проводили в инертной среде газообразного гелия высокой чистоты марки 6.0 (по ТУ 0271—001—45905715—02 чистота составляет 99,9999 %). Охлаждение проводят в потоке газообразного гелия высокой чистоты марки 6.0. Исследуемые дилатометрические образцы имеют форму цилиндра высотой 9...11 мм и диаметром 3...4 мм.

Нагрев образцов двух сталей проводили со скоростями 90 и 0,3 $^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до температуры 1000 $^{\circ}\text{C}$ с выдержкой при температуре нагрева 10 с и охлаждение со скоростью 100, 50 и 5 $^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до комнатной температуры. Сбор и обработку данных эксперимента осуществляли с помощью пакета программ WIN — DIL и Linseis Data Evaluation.

Принципиальная схема дилатометра аналогична схеме дилатометра с индукционным датчиком (рис. 21). Температура при проведении опытов фиксировалась с помощью предваритель-

но откалиброванной термопары *K*-типа, которая приваривалась к боковой поверхности исследуемых образцов [8].

Критические точки по dilatометрическим кривым возможно определить несколькими способами (рис. 22).

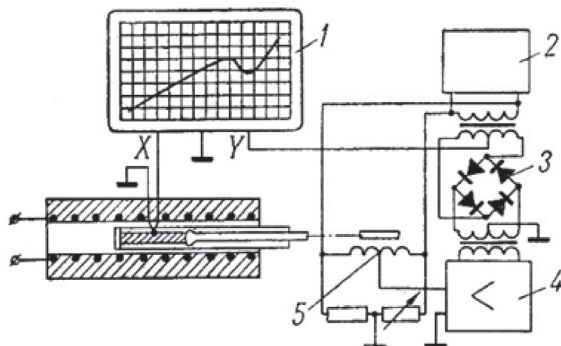


Рис. 21. Схема дилатометра с индукционным датчиком:

1 — блок записи сигнала; 2 — источник питания датчика; 3 — выпрямитель выходного напряжения 4 — усилитель; 5 — индукционный датчик [8]

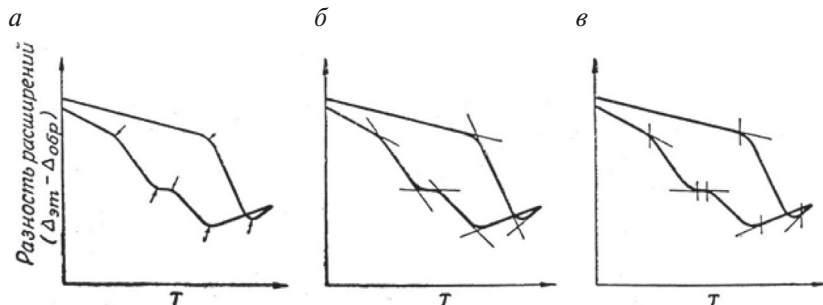


Рис. 22. Способы определения критических точек по dilatометрическим кривым (приведены кривые, полученные на дифференциальном дилатометре Шевенара):

а — по наибольшей кривизне в месте изменения хода кривой; *б* — по месту пересечения касательных; *в* — по месту отрыва касательной [8]

Критические точки определялись местом отрыва касательной, проведенной к участку, на котором превращения еще нет, и имеет место обычное расширение (сжатие) или превращение уже закончилось и наблюдается только расширение (сжатие) вновь образовавшейся фазы и старой фазы, превращение которой почему-либо временно прекратилось. Этот способ наиболее точный (из тех, что приведены на рис. 22), так как позволяет улавливать моменты самого начала превращений и моменты, отвечающие их полному прекращению или приостановке.

Методика построения термокинетических диаграмм распада переохлажденного аустенита в исследуемых сталях заключается в охлаждении образцов, нагретых до температуры аустенизации. При этом регистрируют моменты начала, конца или приостановки образования продуктов распада переохлажденного аустенита, которые затем отмечаются на экспериментально полученных кривых охлаждения. Также на кривых указывается средняя скорость охлаждения образцов в интервале температур A_{C_3} — начало превращения.

Выдержка при температуре аустенизации составляет 300 с. За температуру начала превращения аустенита принимается температура A_{C_3} , которая определяется при нагреве образцов из исследуемых сталей со скоростью 0,1 °C/с в интервале температур 700...900 °C. Такая скорость нагрева при определении критических температур является наиболее приемлемой как с научной, так и с практической точки зрения. Нагрев образцов производится в вакууме ($\sim 10^{-2}$ Па), что полностью исключает образование окалины на торцах образцов и, следовательно, искажение показаний дилатометра.

В качестве охлаждающей среды используется гелий марки Б (по ТУ-51-940-80, чистота 99,99 %), который подается на образцы под различным давлением. В интервале температур от аустенизации до температуры ~ 200 °C задаем практически постоянную скорость охлаждения образцов, несмотря на тепловые

эффекты, сопутствующие фазовым превращениям в исследуемых сталях.

Окончательное оформление термокинетических диаграмм распада переохлажденного аустенита в исследуемых сталях проводилось с учетом данных о микроструктуре и твердости большинства дилатометрических образцов. Для этого производилось измерение микротвердости по Виккерсу (согласно ГОСТ 2999 при нагрузке ~ 100 г в течение 15 с), с одной стороны, и металлографическое исследование микроструктуры — с другой.

Температуры критических точек, полученных с помощью программного обеспечения дилатометра и методом отрыва касательной, представлены в таблице.

**Критические температуры сталей 08Г2Б и 05Г2Б
в двух исходных состояниях после нагрева с различными скоростями,
найденные дилатометрическим методом**

Предварительная обработка	$v_n, \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$	A_{C1}	A_{C3}	$\Delta T_{\text{мки}}$
		$^{\circ}\text{C}$		
Сталь 08Г2Б				
Контролируемая прокатка	0,3	705	870	165
	90,0	770	915	145
Закалка	0,3	690	885	195
	90,0	765	915	150
Сталь 05Г2Б				
Контролируемая прокатка	0,3	700	885	185
	90,0	745	925	180
Закалка	0,3	700	895	195
	90,0	735	905	170

Дилатограммы, полученные при нагреве ($V_{\text{нагр}} = 0,3 ^\circ\text{C}/\text{с}$) и охлаждении ($V_{\text{охл}} = 100 ^\circ\text{C}/\text{с}$) образцов стали 08Г2МБ в исходном и закаленном состоянии, представлены на рис. 23 и 24.

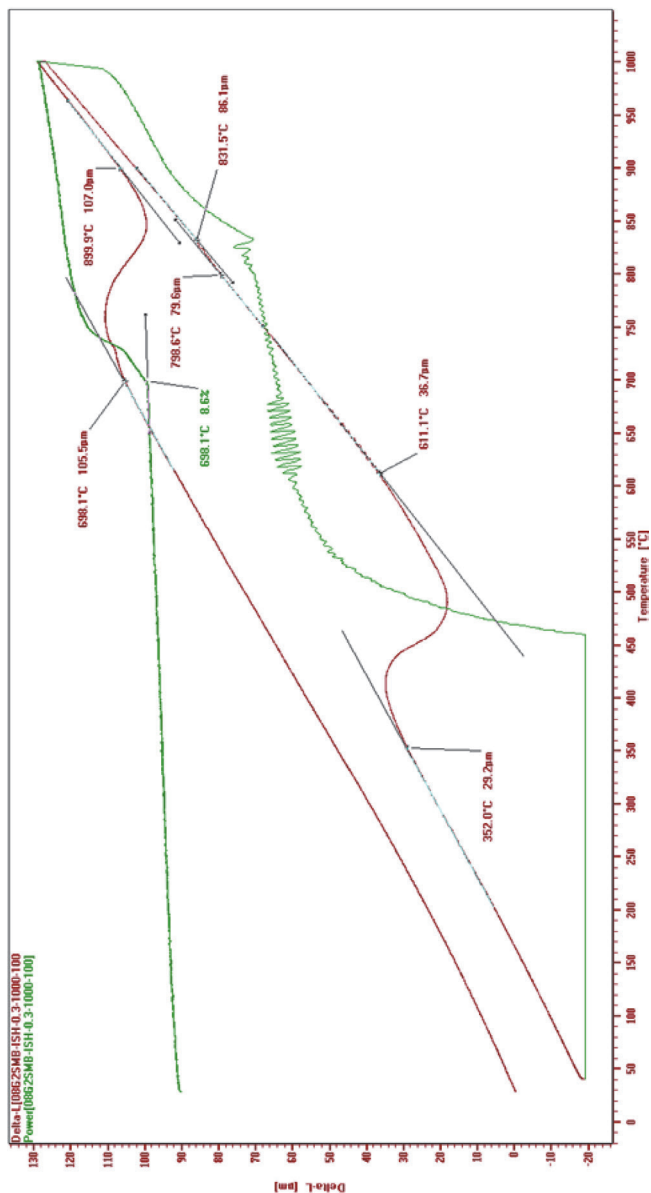


Рис. 23. Дилатограмма образца стали 08Г2МБ, испытывавшей контролируемую прокатку и ускоренное охлаждение при скоростях нагрева 0,3 °C/с и охлаждения 100 °C/с

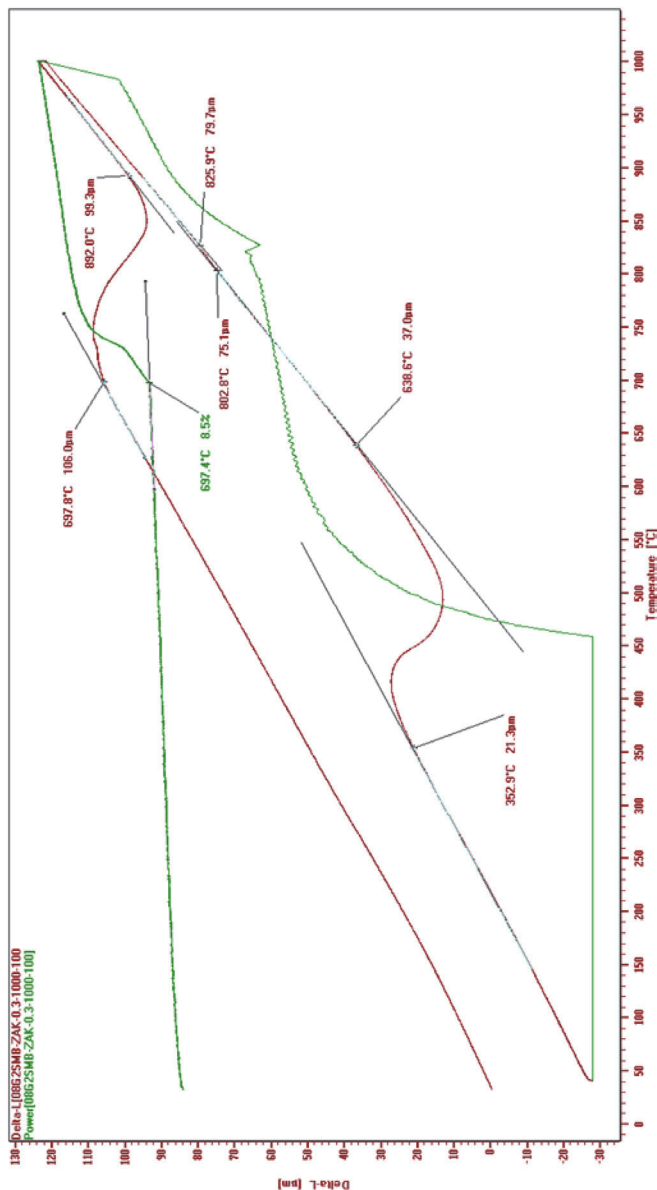


Рис. 24. Дилатограмма образца стали 08Г2МБ в исходно закаленном состоянии при скоростях нагрева 0,3 °C/с и охлаждения 100 °C/с

Из таблицы (см. с. 38) видно, что при увеличении скорости нагрева обеих сталей критическая точка A_{C_1} практически не меняется, а точка A_{C_3} повышается, что приводит к расширению межкуритического интервала (МКИ) для всех исследованных состояний. Например, в стали 08Г2МБ в исходном состоянии при нагреве со скоростями 90 и 0,3 °С/с и охлаждении со скоростью 100 °С/с температурный интервал превращения по сдвиговому механизму составил 533...356 °С и 563...352 °С соответственно. Анализ положения критических точек при нагреве со скоростью 90 °С/с и охлаждении с различными скоростями показал, что с увеличением скорости охлаждения температура начала и конца распада переохлажденного аустенита смещается в область более низких температур. В стали 08Г2МБ в закаленном состоянии при нагреве со скоростями 90 и 0,3 °С/с и охлаждении со скоростью 100 °С/с температурный интервал превращения по сдвиговому механизму составил 604...353 °С и 639...353 °С соответственно.

В стали 05Г2МБ в исходном состоянии при нагреве со скоростями 90 и 0,3 °С/с и охлаждении со скоростью 1 °С/с температурный интервал превращения по сдвиговому механизму составил 609...361 °С и 633...357 °С соответственно. В закаленном состоянии при нагреве со скоростями 90 и 0,3 °С/с и охлаждении со скоростью 100 °С/с температурный интервал превращения по сдвиговому механизму составил 606...352 °С и 646...347 °С соответственно.

Анализ положения критических точек при нагреве со скоростью 90 °С/с и охлаждении с различными скоростями показал, что с увеличением скорости охлаждения температура начала и конца распада переохлаждения в аустените смещается в область более низких температур.

Сопоставление данных дилатометрических исследований показало, что при одинаковых режимах нагрева и охлаждения в сталях в исходном закаленном состоянии температура начала превращения выше, чем в состоянии после контролируе-

мой прокатки и ускоренного охлаждения, при этом температуры конца превращения практически не меняются (см. таблицу на с. 38).

По результатам дилатометрических исследований была построена термокинетическая диаграмма переохлажденного аустенита для обеих сталей (рис. 25). Анализ структуры с применением оптического микроскопа позволяет сделать выводы о влиянии скорости охлаждения на продукты распада аустенита (рис. 26).

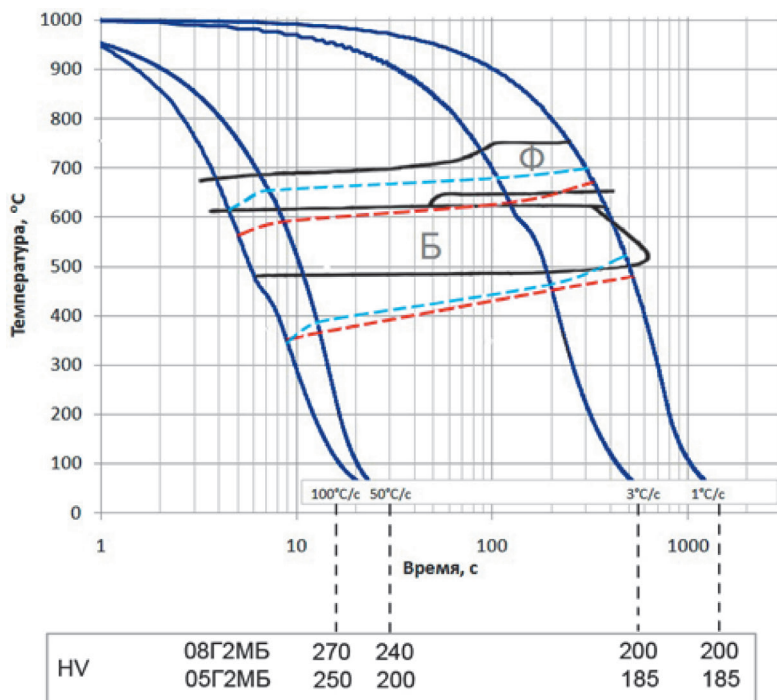


Рис. 25. Термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита:

--- для сталей 08Г2МБ; - - - 05Г2МБ; — — — [9];
Ф — феррит, Б — бейнит

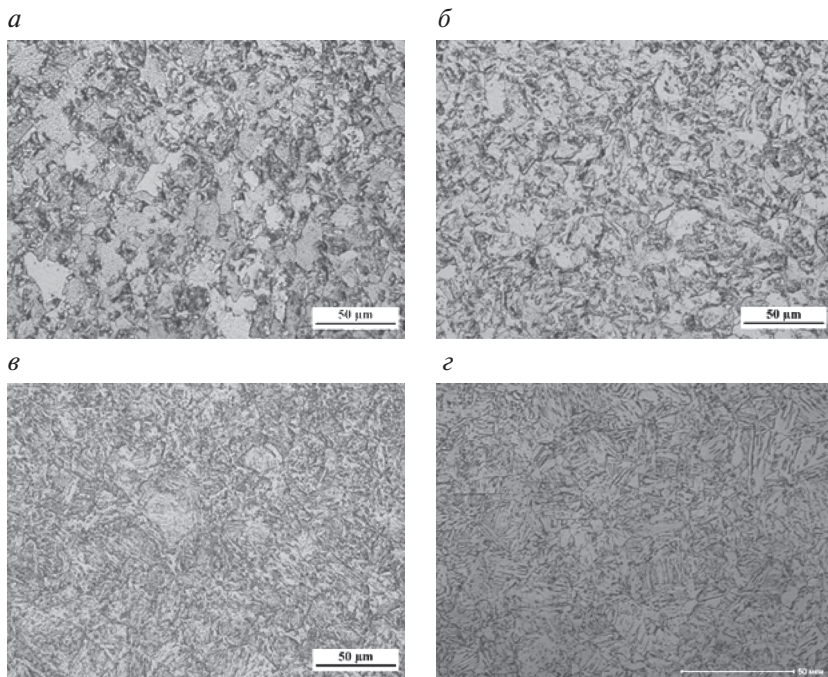


Рис. 26. Микроструктура стали 08Г2МБ после охлаждения начиная с $T_n = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ с различными скоростями:
 $a - 1\text{ }^{\circ}/\text{с}$; $б - 3\text{ }^{\circ}/\text{с}$; $в - 50\text{ }^{\circ}/\text{с}$; $г - 100\text{ }^{\circ}/\text{с}$

Как показывает микроструктурный анализ, охлаждение в интервале скоростей $1...3\text{ }^{\circ}/\text{с}$ приводит к формированию ферритоперлитной структуры. Увеличение скорости охлаждения до $50...100\text{ }^{\circ}/\text{с}$ исключает развитие диффузионного распада и приводит к формированию в структуре сдвиговых продуктов распада аустенита (бейнита, мартенсита).

Построенная по данным дилатометрических исследований термокинетическая диаграмма сталей 08Г2МБ и 05Г2МБ дает представление о кинетике распада переохлажденного аустенита, что позволяет выбирать оптимальный режим термообработки с целью получить требуемый комплекс свойств.

4.3. Дилатометрические исследования фазовых превращений в сталях

Фазовая перекристаллизация сталей при нагреве является одним из наиболее сложных явлений, поскольку параллельно с α – γ переходом по различным механизмам протекает большая группа процессов [10–14]:

- выделение и растворение цементита, специальных карбидов и интерметаллидов;
- диффузионное перераспределение между фазами углерода и легирующих элементов (Ni, Mn, Cr, Si и др.);
- перестройка наследованных от феррита или возникших вновь дефектов кристаллического строения, приводящая к полигонизации или рекристаллизации.

Интенсивность данных тесно взаимосвязанных процессов различна на отдельных стадиях образования аустенита и зависит от действия внутренних (исходная структура, химический и фазовый состав стали, плотность дефектов кристаллического строения) и внешних (скорость и температура нагрева, длительность изотермической выдержки, приложенные к телу напряжения) факторов, что дает огромное поле для исследователей и производителей изделий.

В большинстве конструкционных сталей образование аустенита протекает при высоких температурах, что создает значительные сложности для исследователей, тогда как при комнатной температуре для изучения доступны продукты распада переохлажденного аустенита. Однако все характеристики продуктов распада аустенита определенным образом обусловлены его состоянием к моменту охлаждения. Данная взаимосвязь между характеристиками (структура, состав и т. д.) исходного аустенита и продуктами его распада составляет сущность рассматриваемого вопроса.

Для исследования кинетики процессов аустенитизации в области межкритического интервала температур (МКИТ) при непрерывном нагреве использовали методику анализа дилатограмм по правилу рычага [15]. Известно, что в МКИТ структура стали является преимущественно двухфазной, то есть одновременно состоит из α - и γ -фаз, следовательно, линейное удлинение образца (ΔL) в этой области является результирующей дилатометрических эффектов от каждой фазы и пропорционально их количеству:

$$\Delta L = \Delta L_{\alpha}(1 - x) + \Delta L_{\gamma}x,$$

где ΔL — экспериментальное абсолютное удлинение образца, состоящего из α - и γ -фаз, мкм; ΔL_{α} — абсолютное удлинение α -фазы, мкм; ΔL_{γ} — абсолютное удлинение γ -фазы, мкм; x — доля γ -фазы; $(1 - x)$ — доля α -фазы.

Из этого выражения можно выразить долю γ -фазы (x) для каждого момента превращения:

$$x = \frac{\Delta L - \Delta L_{\alpha}}{\Delta L_{\gamma} - \Delta L_{\alpha}}.$$

Применение правила рычага для анализа кинетики образования γ -фазы при непрерывном нагреве схематически представлено на рис. 27. Для каждой произвольной температуры t_i на дилатограмме соответствует точка O и абсолютное удлинение ΔL . Точка A соответствует абсолютному удлинению образца, состоящего из 100 % α -фазы при данной температуре t_i , а точка B соответствует абсолютному удлинению образца, состоящего из 100 % γ -фазы при данной температуре t_i .

Долю γ -фазы в точке O можно выразить через соотношение длин отрезков AO и AB :

$$x = AO/AB. \quad (4)$$

Для количественного определения доли γ -фазы нужно реализовать следующие этапы анализа дилатометрической кривой (рис. 27):

1. Определить температурный интервал превращения методом отрыва касательной по кривой ДТА.
2. Аппроксимировать линейными функциями участки дилатометрической кривой в температурных областях до и после превращения: $\Delta L_\alpha = a_\alpha t + b_\alpha$ и $\Delta L_\gamma = a_\gamma t + b_\gamma$.
3. Экстраполировать функции $\Delta L_\alpha = a_\alpha t + b_\alpha$ и $\Delta L_\gamma = a_\gamma t + b_\gamma$ в межкуритическом интервале температур.
4. Для каждой температуры t_i из МКИТ определить значения абсолютного удлинения образца (ΔL), значения аппроксимирующей функции абсолютного удлинения образца из α -фазы (ΔL_α), значения функции абсолютного удлинения образца из γ -фазы (ΔL_γ).
5. Рассчитать по формуле (4) долю γ -фазы (x).

Таким образом, можно определить количество аустенита при любой температуре (t_i) в МКИТ, по значениям абсолютного удлинения образца (ΔL) и аппроксимирующих функций абсолютного удлинения α -фазы (ΔL_α) и γ -фазы (ΔL_γ).

Таким образом, можно определить количество аустенита при любой температуре (t_i) в межкуритическом интервале температур, по значениям абсолютного удлинения образца (ΔL) и аппроксимирующих функций абсолютного удлинения α -фазы (ΔL_α) и γ -фазы (ΔL_γ).

Данный метод применим для строительных сталей в условиях нагрева, близких к режимам термической обработки и сварки [15]. Используется для определения критических точек A_{C1} и A_{C3} и исследования кинетики полиморфного $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения (рис. 28).

Дилатометрическим и калориметрическим методами изучена кинетика образования аустенита в стали 08Г2Б (0,08 % С; ~2 % Мн; 0,2 % Мо; Σ (Ti–V–Nb) \approx 0,15 %; 0,004 % N; 0,04 % Al; 0,004 % S; 0,007 % Р) после непрерывного нагрева с различными скоростями в межкуритический интервал температур с последующим ускоренным охлаждением.

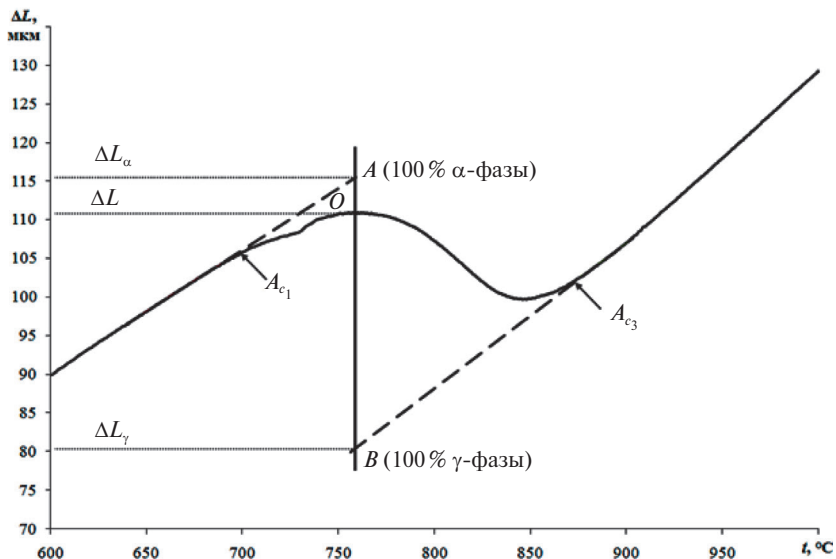


Рис. 27. Схема определения доли γ -фазы при непрерывном нагреве по дилатограмме с использованием правила рычага

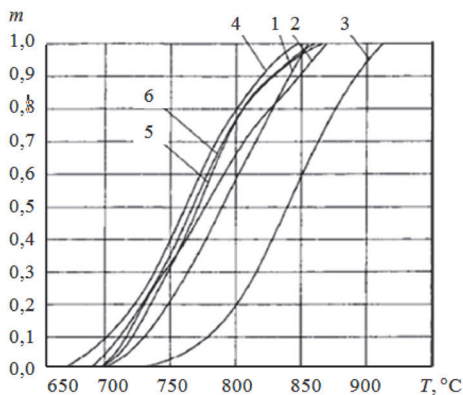


Рис. 28. Температурные зависимости объемной доли превращения при нагреве строительных сталей с ферритно-перлитной структурой:

1 — СтЗсп после отжига; 2 — то же после заковки; 3 — 09Г2С после отжига; 4 — то же после заковки; 5 — 16Г2Ф после отжига; 6 — то же после заковки

Нагрев образцов стали 08Г2Б осуществляли со скоростями 0,3 и 90 °C/с, которые близки соответственно к скоростям печного и индукционного нагрева.

Образцы сечением 10×10 мм вырезались из середины листа толщиной 27,7 мм поперек направления прокатки. Лист изготавливался по технологии безрекристаллизационной контролируемой прокатки с ускоренным охлаждением. Часть образцов подвергалась закалке в воде после 30-минутной выдержки при 1000 °C.

Согласно dilatометрическим данным (рис. 29, а, б) увеличение скорости нагрева от 0,3 до 90 °C/с приводит к повышению критических точек: A_{C_1} — на ~60 °C, A_{C_3} — на ~45 °C, в результате чего происходит сужение межкритического интервала температур. В то же время сравнение критических точек, найденных по обоим методикам, показало (рис. 29, в, г), что точка A_{C_1} по калориметрическим данным на 40...50 °C выше, чем по dilatометрическим кривым, тогда как A_{C_3} на 25...40 °C ниже, что приводит к разным значениям величины МКИТ ($\Delta T_{\text{МКИТ}}$). При этом по результатам обеих методик исходное состояние стали до нагрева (контролируемая прокатка или закалка) почти не влияет на положение критических точек и $\Delta T_{\text{МКИТ}}$.

Подобный характер влияния скорости нагрева и исходного состояния стали наблюдается и для кинетических кривых (рис. 30). Повышение на два порядка скорости нагрева приводит к смещению кривых зависимости $q_A = f(T)$ в область более высоких температур. Вследствие чего при любой T_n количество аустенита при $V_n = 0,3$ °C/с на ~35 % больше, чем при $V_n = 90$ °C/с.

Как видно из рис. 31, на кривой зависимости объемной доли превращения $\alpha \rightarrow \gamma$ от температуры нагрева имеется температура A_k , при которой величина q_A , найденная по обоим методикам, имеет одно и то же значение. При непрерывном нагреве при $T < A_k$ на образование аустенита накладывается процесс выделения специальных карбидов — калориметрическая кривая

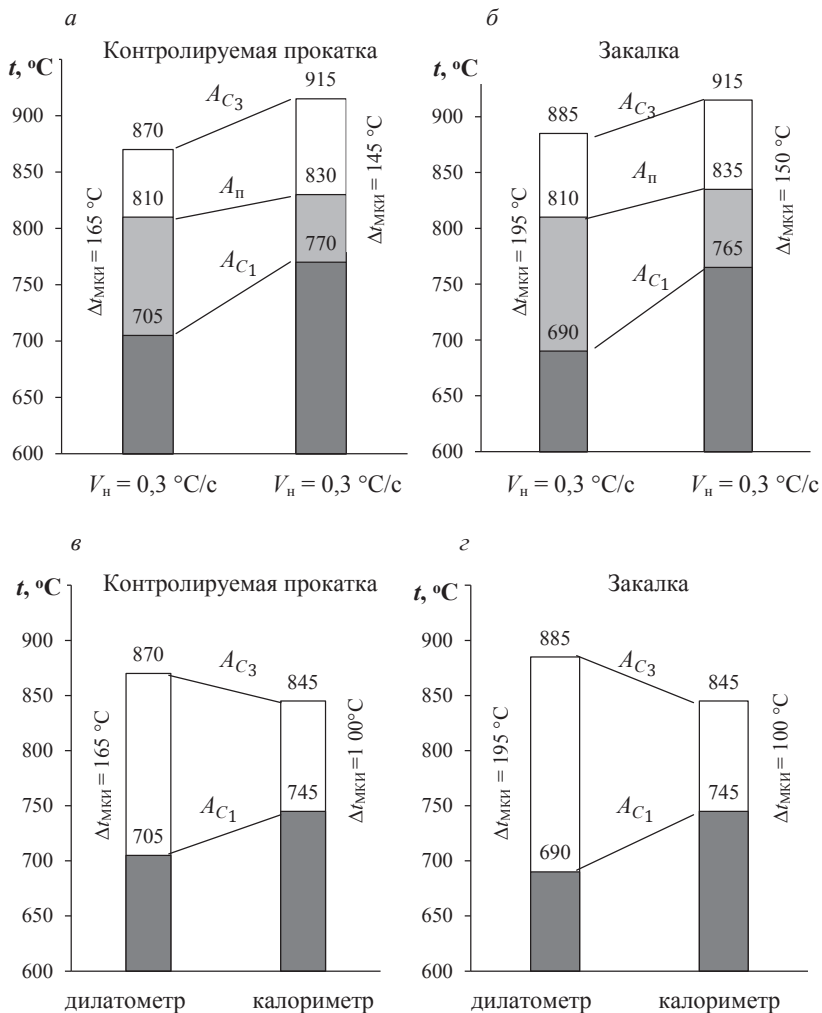


Рис. 29. Влияние скорости непрерывного нагрева и исходного состояния на критические точки по данным дилатометрии (а, б), влияние исходного состояния на расчетные значения критических точек по данным дилатометрии и калориметрии при $V_n = 0,3 ^\circ\text{C/c}$ (в, г)

располагается ниже дилатометрической кривой, тогда как при $T > A_k$ расположение кривых меняется, что может быть связано с растворением и коагуляцией выделившихся частиц и уменьшением плотности дислокаций.

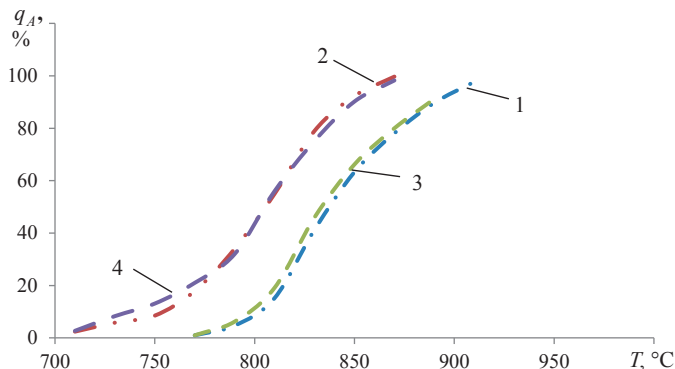


Рис. 30. Температурные зависимости объемной доли превращения (а) и найденные методом дилатометрического анализа (б):

1 — контролируемая прокатка при $v_n = 90$ °C/с; 2 — контролируемая прокатка при $v_n = 0,3$ °C/с; 3 — закалка при $v_n = 90$ °C/с; 4 — закалка при $v_n = 0,3$ °C/с

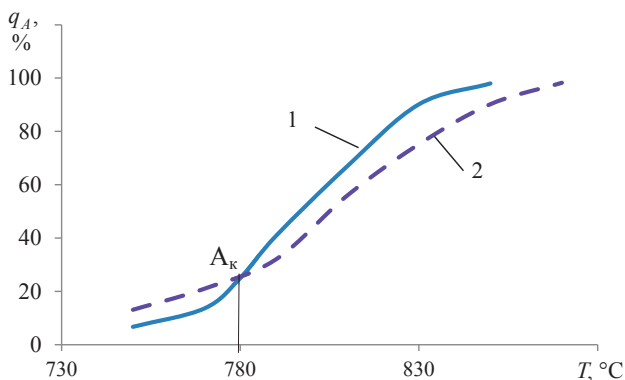


Рис. 31. Температурные зависимости объемной доли превращения при нагреве стали 08Г2Б, определенные с помощью различных методик:

1 — калориметр; 2 — дилатометр

Построенные кинетические кривые позволяют оценить количество образовавшегося аустенита в зависимости от исходной структуры, скорости нагрева и температуры в МКИТ.

Огромный интерес представляет закалка сталей в межкритическом интервале температур, особенно низкоуглеродистых сталей. Аустенитизация в МКИТ приводит к формированию согласно условиям равновесия α - и γ -фаз аустенита, обогащенного углеродом, в результате чего увеличивается его устойчивость. Последующая закалка из МКИТ позволяет для низкоуглеродистых сталей повышенный уровень прочности, иногда заметно более высокий, чем после полной закалки [16, 17].

Процессы аустенитизации при нагреве сталей 13ХФА и 20ХФА были изучены с помощью ДТА [18]. Обнаружено, что в стали 13ХФА первые порции аустенита возникают при температуре $A_{C1} = (746 \pm 5)^\circ\text{C}$, а последние участки феррита исчезают при температуре $A_{C3} = (863 \pm 5)^\circ\text{C}$, температурный интервал образования аустенита составляет $\sim 117^\circ\text{C}$ (рис. 32).

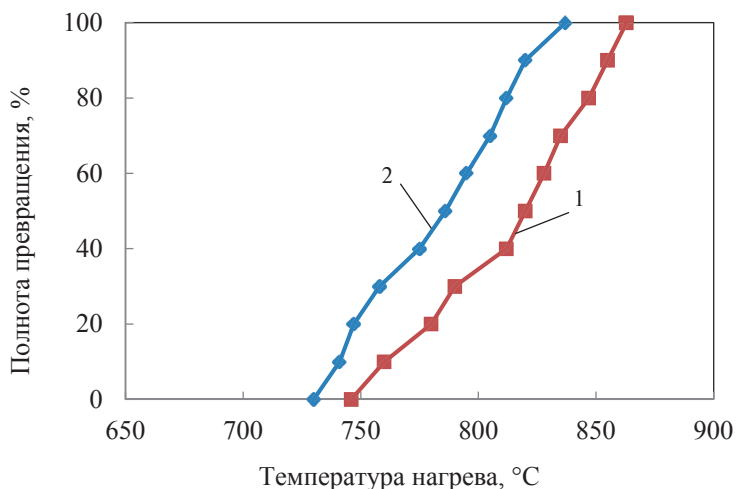


Рис. 32. Кинетика образования аустенита при нагреве сталей:

1 — сталь 13ХФА; 2 — 20ХФА [18]

В стали 20ХФА интервал образования аустенита уже, чем в стали 13ХФА, составляет 110°C и сдвинут вниз по шкале температур; $A_{c1} = (730 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ и $A_{c3} = (837 \pm 5)^{\circ}\text{C}$.

При сравнении температурных интервалов образования аустенита в двух исследуемых материалах можно сделать заключение о влиянии хрома, который в сталях данной системы легирования тормозит процессы диффузии и замедляет превращение $\alpha \rightarrow \gamma$ при нагреве в стали 13ХФА. Отсутствие хрома и повышенное содержание углерода способствует тому, что образование аустенита в стали 20ХФА начинается раньше и протекает активнее.

Построенные кинетические кривые позволяют оценить количество образовавшегося аустенита в зависимости от исходной структуры, скорости нагрева и температуры в МКИТ.

4.4. Терморентгенографическое исследование фазовых превращений

Изменение периода кристаллической решетки при нагреве металлов и сплавов определяется коэффициентом термического расширения, изменением концентрации твердого раствора, а также полиморфными превращениями, например $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение в сталях [10].

Использование рентгенографического определения кристаллической решетки твердого при нагреве позволяет изучить химический состав существующих фаз, а также ход полиморфных превращений (рис. 33).

В связи с тем что атомы растворителя и растворенного вещества различаются размерами, кристаллическая решетка твердого раствора будет искажена. Поэтому можно рассматривать среднее значение периода, измеряемого рентгенографически.

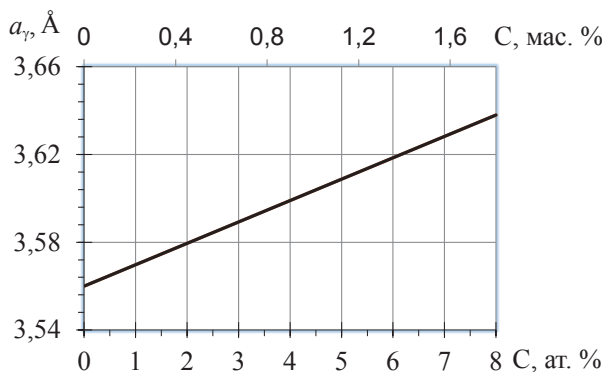


Рис. 33. Зависимость периода решетки аустенита от содержания C, ат. %

Полагая, что атомы, образующие твердый раствор, являются несжимаемыми шарами, можно рассчитать, как изменяется период (периоды) решетки твердого раствора с концентрацией второго компонента. Эта зависимость имеет вид

$$a = a_0 + \alpha c,$$

где a , a_0 — периоды решетки раствора и растворителя; c — атомная концентрация растворенного компонента; α — коэффициент пропорциональности. Эта зависимость называется правилом Вегарда. Обычно оно всегда справедливо для небольших концентраций (до 10...15 % ат.), хотя, например, в некоторых растворах на основе Си линейность сохраняется во всей области существования твердого раствора.

Концентрационные зависимости, полученные экспериментально, могут использоваться для определения состава твердого раствора.

Если известна концентрационная зависимость изменения периода решетки бинарного твердого раствора, то содержание растворенного компонента определяют, исходя из периода кристаллической решетки данной фазы (рис. 33).

Для твердого раствора внедрения с увеличением содержания растворенного элемента период решетки всегда возрастает, например, для аустенита.

Терморентгенограмма образца стали 08Г2Б представлена на рис. 34.

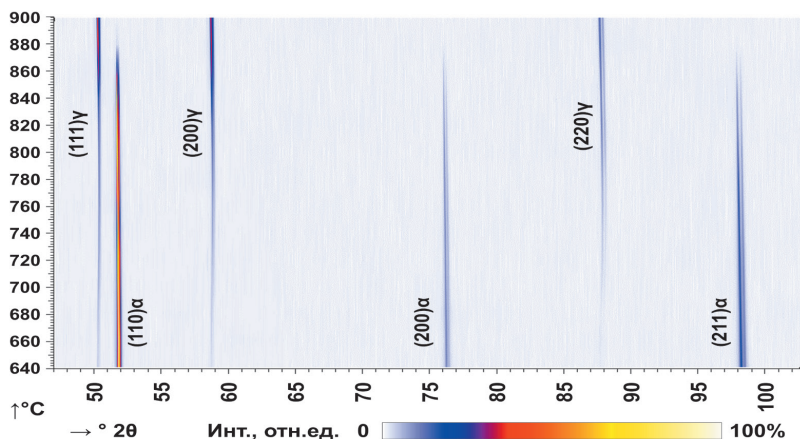


Рис. 34. Терморентгенограмма стали 08Г2Б

Изменение периода кристаллической решетки формирующегося аустенита обусловлено обогащением его первых порций углеродом, марганцем и медью. Атомы углерода, которые образуют твердый раствор внедрения, оказывают наибольшее влияние на период кристаллической решетки аустенита. Радиус атома марганца близок к радиусу атома железа, следовательно, не удастся оценить изменение содержания Mn в аустените. Поэтому считается, что величина Δa_γ обусловлена изменением содержания углерода в аустените (рис. 35):

$$a_\gamma^{\text{экс}} - a_\gamma^T = \Delta a_\gamma,$$

где $a_\gamma^{\text{экс}}$ — экспериментальное изменение кристаллической решетки; a_γ^T — влияние температуры нагрева на период кристал-

лической решетки аустенита; Δa_γ — изменение периода кристаллической решетки аустенита, связанный с изменением его химического состава (C, мас. %).

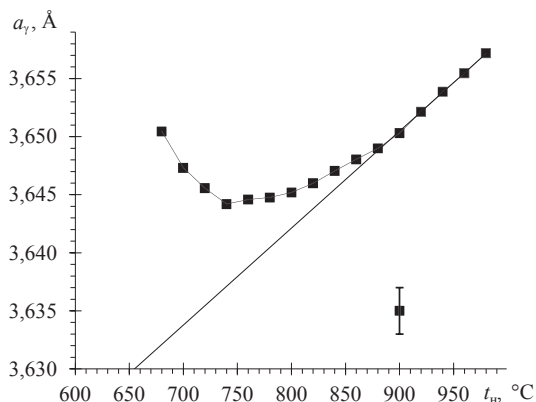


Рис. 35. Изменение периода кристаллической решетки аустенита стали 08Г2Б с увеличением температуры нагрева

Найденная величина Δa_γ позволяет по зависимости изменения периода кристаллической решетки от температуры нагрева (рис. 36) определить содержание C в аустените (рис. 37).

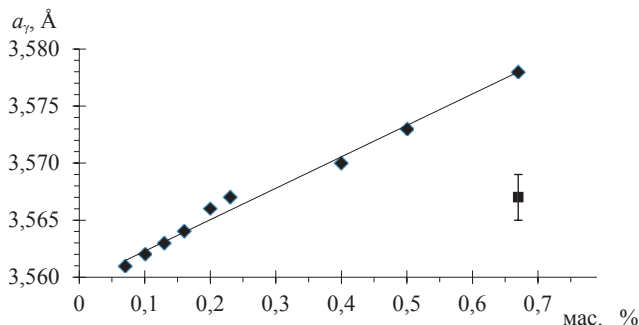


Рис. 36. Изменение периода решетки аустенита с увеличением содержания C, мас. %

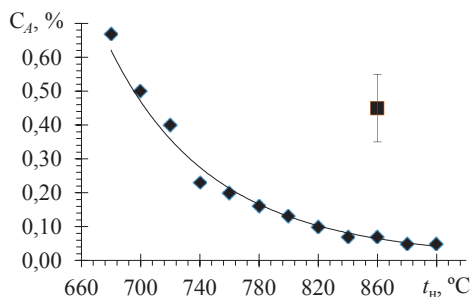


Рис. 37. Изменение содержания углерода в аустените с увеличением температуры нагрева

По данным изменения периода решетки аустенита как функции от температуры нагрева (см. рис. 35) отыскивается изменение количества аустенита с увеличением температуры нагрева (рис. 38)

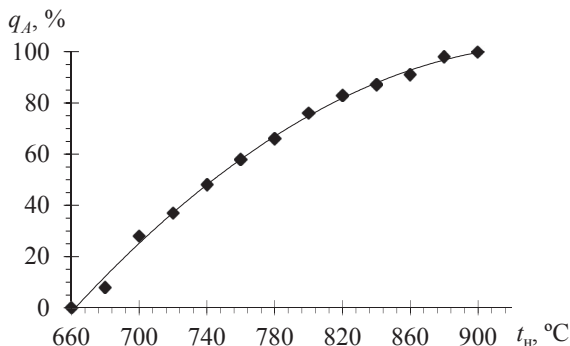


Рис. 38. Изменение содержания количества аустенита с увеличением температуры нагрева

Полученные данные об изменении содержания углерода в аустените при увеличении его количества при непрерывном нагреве находятся в соответствии с требованиями термодинамики диаграммы состояния Fe—C [10, 12]. Первые порции аустени-

та имеют содержание углерода близкое к эвтектоидному, тогда как с увеличением его количества при повышении температуры концентрация углерода в аустените снижается (рис. 39).

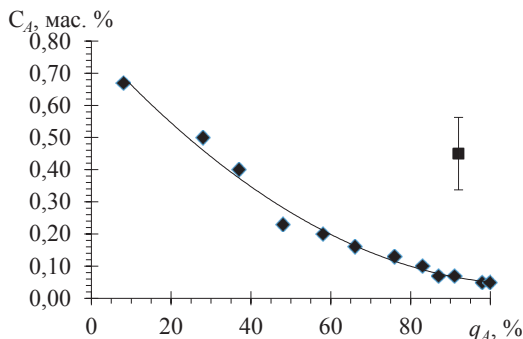


Рис. 39. Изменение содержания углерода в аустените с увеличением его количества при повышении температуры

Таким образом, исследование фазовых превращений в стали 08Г2Б при нагреве с использованием метода терморентгенографии показало, что первые порции аустенита формируются при нагреве выше $A_{C_1} = 680...700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 39) и содержат углерод порядка $(0,6 \pm 0,2)\text{ мас. \%}$.

Библиографический список

1. Лившиц Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов : учебник для металлург. спец. вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. / Б. Г. Лившиц, В. С. Крапошин, Я. Л. Линецкий ; под ред. Б. Г. Лившица. — Москва : Металлургия, 1980. — 320 с.
2. Основы дифференциальной сканирующей калориметрии / Москов. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. — Москва, 2010.
3. Hakvoort G. A practical thermal analysis course / G. Hakvoort, T. E. Hakvoort // *Journal of Thermal Analysis*. — 1997. — Vol. 49. — P. 1715–1723.
4. Lin H. C. An investigation of martensitic transformation in an Fe-30Mn-6Si shape memory alloy / H. C. Lin, K. M. Lin // *Scripta Materialia*. — 1996. — Vol. 34, № 3. — P. 343–347.
5. Деформационное упрочение низкоуглеродистых мартенситных сталей системы Cr-Mn-Ni-Mo-V-Nb / С. К. Гребеньков [и др.] // *Тр. Нижегород. гос. техн. ун-та им. Р. Е. Алексеева*. — 2014. — № 3 (105). — С. 228–238.
6. Журавлёв Л. Г. Физические методы исследования металлов и сплавов : учеб. пособие для студентов металлургических специальностей / Л. Г. Журавлёв, В. И. Филатов. — Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 2004. — 157 с.
7. Попова Л. Е. Диаграммы превращения аустенита в сталях и бета-раствора в сплавах титана : справочник термиста / Л. Е. Попова, А. А. Попов. — 3-е изд., перераб. и доп. — Москва : Металлургия, 1991. — 503 с.
8. Черепин В. Т. Экспериментальная техника в физическом металловедении / В. Т. Черепин. — Киев : Техника, 1968. — 280 с.
9. Effects of thermomechanical processing on microstructure and properties of bainitic work hardening steel / Jie Cao, Yun Yan, Jing Zhang, Tongren Yu // *School of Metallurgical Engineer-*

- ing. — Ma'anshan : Anhui University of Technology, 2015. — P. 192–197.
10. Попов Ал. Ар. Закономерности образования аустенита / А.А. Попов // Фазовые превращения в железоуглеродистых сплавах : сб. науч. тр. — Москва : Машгиз, 1950. — С. 36–64.
11. Попов Ал. Ар. Фазовые превращения в металлических сплавах / А.А. Попов. — Москва : Металлургиздат, 1963. — 311 с.
12. Дьяченко С. С. Образование аустенита в железоуглеродистых сплавах / С. С. Дьяченко. — Москва : Металлургия, 1982. — 182 с.
13. Зельдович В. И. Образование аустенита в низкоуглеродистых железоникелевых сплавах / В. И. Зельдович, И. В. Хомская, О. С. Финкевич // ФММ. — 1992. — № 3. — С. 5–28.
14. Особенности процессов образования аустенита в межкритическом интервале температур в исходно закаленных низкоуглеродистых сталях разных систем легирования / Л. Ц. Заяц [и др.] // ФММ. — 2011. — Т. 112, № 5. — С. 505–513.
15. Гладштейн Л. И. Дилатометрический анализ кинетики полиморфного превращения при нагреве стали / Л. И. Гладштейн, Т. Н. Риваненок, А. В. Христов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2008. — № 6. — С. 36–39.
16. Growth of austenite from as-quenched martensite during intercritical annealing in an Fe-0,1C-3Mn-1,5Si alloy / Wei R. [et al.] // Acta Mater. — 2013. — № 61. — P. 697–707.
17. Формирование структуры низколегированной трубной стали при нагреве в межкритическом интервале температур / Маковецкий А. Н. [и др.] // ФММ. — 2012. — Т. 113, № 7. — С. 744–755.
18. Дилатометрическое исследование распада аустенита низколегированной трубной стали при охлаждении из межкритического интервала температур / Маковецкий А. Н. и [др.] // ФММ. — 2012. — Т. 113, № 10. — С. 1035–1044.

Оглавление

Введение.....	3
1. Термический анализ	4
1.1. Простой термический анализ	4
1.2. Дифференциальный термический анализ	8
1.2.1. Дифференциальные термограммы	8
1.2.2. Факторы, влияющие на характер термограмм....	11
1.2.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия	14
2. Дилатометрический анализ	21
3. Совмещение дилатометрии с термическим анализом	27
4. Определение критических точек при нагреве сталей.....	29
4.1. Термический анализ	29
4.2. Дилатометрический анализ	35
4.3. Дилатометрические исследования фазовых превращений в сталях	44
4.4. Терморентгенографическое исследование фазовых превращений	52
Библиографический список.....	58



СЕЛИВАНОВА ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА

Кандидат технических наук, доцент кафедры термообработки и физики металлов ИНМиТ УрФУ. Основное направление научной работы — изучение фазовых и структурных превращений в сталях при термической и термо-механической обработке.



ПОЛУХИНА ОЛЬГА НИКОЛАЕВНА

Аспирант кафедры термообработки и физики металлов ИНМиТ УрФУ. Основное направление научной работы — изучение влияния деформационного старения на структуру и свойства низкоуглеродистых сталей.



ХОТИНОВ ВЛАДИСЛАВ АЛЬФРЕДОВИЧ

Кандидат технических наук, доцент кафедры термообработки и физики металлов ИНМиТ УрФУ. Основное направление научной работы — создание высокопрочных состояний в конструкционных материалах; физические основы пластической деформации и разрушения.



ФАРБЕР ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ

Доктор технических наук, профессор кафедры термообработки и физики металлов ИНМиТ УрФУ. Основное направление научной работы — фазовые превращения и механизмы упрочнения конструкционных сталей при термической и деформационно-термической обработках.